

Zur wechselseitigen Umlagerung von Cyclopropylmethyl- und Allylmethyl-Anionen

Habilitationsschrift
zur Erlangung der Venia legendi
an der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

1968

vorgelegt
von
Diplomchemiker Dr. rer. nat.
Adalbert Maercker

1968 110 75



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546303_0048

Zur wechselseitigen Umlagerung von Cyclopropylmethyl- und Allylmethyl-Anionen

Habilitationsschrift

zur Erlangung der Venia legendi
an der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

vorgelegt

von

**Diplomchemiker Dr. rer. nat.
Adalbert Maercker**

Dekan: Prof. Dr. H. Wegener
1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Hesse
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. J. Bestmann



Tag des Probevortrags: 27. 11. 1968

Die vorliegende Arbeit wurde am California Institute of Technology in Pasadena begonnen, am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg fortgesetzt und am Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg vollendet.

Meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren Dr. Dr.h.c. J. D. R o b e r t s, Pasadena, Dr. Dr.h.c.mult. G. W i t t i g, Heidelberg, und Dr. G. H e s s e, Erlangen, möchte ich für die vielseitigen Anregungen und die großzügige Förderung dieser Arbeit meinen herzlichen Dank aussprechen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der National Science Foundation, U.S.A., bin ich für die finanzielle Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

I N H A L T S Ü B E R S I C H T

	Seite
Z u s a m m e n f a s s u n g	1
T h e o r e t i s c h e r T e i l	3
I. Einleitung und Problemstellung	3
II. Einwirkung von Protonenakzeptoren auf Benzylcyclopropan	6
III. Darstellung von stabilen Cyclopropylmethyl- kalium-Derivaten	15
IV. Ersatz des Kaliums durch andere Metalle .	32
V. Cyclopropylmethylen-triphenylphosphoran - durch Phosphor stabilisierte Cyclopropyl- methyl-Anionen	49
VI. Addition von Alkalimetallen an 1,1-Diphenyl- 2-cyclopropyläthylen	53
VII. Umlagerung von β -Phenylallylmethyl- Grignardverbindungen	61
VIII. Spaltung von Allyläthern mit Magnesium . .	72
E x p e r i m e n t e l l e r T e i l	82
L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s	155

Zusammenfassung

Das Cyclopropylmethyl-Anion läßt sich durch eine Phenylgruppe am Sitz der negativen Ladung stabilisieren, vorausgesetzt man wählt Kalium oder Natrium als Gegenion. Der Ersatz des Kaliums durch Lithium oder Magnesium führt sofort zur Umlagerung, wobei unter Ringöffnung die entsprechenden kovalent gebauten Allylmethyl-Verbindungen gebildet werden. Diese Umlagerungen sind reversibel, was sich am Beispiel des Diphenylcyclopropylmethyllithiums zeigen läßt, das in Tetrahydrofuran beständig ist, in Diäthyläther jedoch vollkommen offenkettig als γ,γ -Diphenylallylmethyllithium vorliegt. Die Rückverwandlung in das cyclische Anion gelingt hier einfach durch Zugabe von Tetrahydrofuran zur ätherischen Lösung. Auch die Reaktion des γ,γ -Diphenylallylmethylquecksilberbromids mit Kalium führt zum Ringschluß unter Bildung des entsprechenden Cyclopropylmethylkalium-Derivates.

Noch wirksamer als Phenylgruppen sind bestimmte phosphorhaltige Substituenten, die selbst mit Magnesium als Kation die Ringöffnung des Cyclopropylmethyl-Anions verhindern. Mit Hilfe des Cyclopropylmethylen-triphenylphosphorans sind Cyclopropyläthylen-Derivate leicht zugänglich geworden. An das 1,1-Diphenyl-2-cyclopropyläthylen lassen sich Alkalimetalle addieren, wobei unter Ringöffnung des Cyclopropanringes 2 : 1 - Addukte entstehen, die je nach Alkalimetall und Lösungsmittel interessante Sekundärreaktionen eingehen.

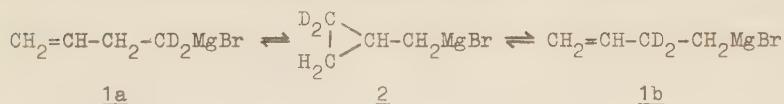
β -Phenylallylmethyl-Grignardverbindungen lagern erst in der Hitze um, jedoch nicht über eine Cyclobutyl-Zwischenverbindung sondern über das elektronisch weniger begünstigte Cyclopropylmethyl-Anion. Die Umlagerung erfolgt überraschenderweise nicht nach 1. Ordnung, die Geschwindigkeit ist vielmehr von der Konzentration und dem Lösungsmittel abhängig. Für die Umlagerung wird ein neuer Mechanismus - möglicherweise mit einem π -Komplex als Zwischenstufe - diskutiert.

Bei der Spaltung von Cyclopropylmethyl-phenyl-äther mit Lithium entsteht o-Cyclopropylmethoxyphenyllithium neben Lithiumphenolat und 1-Buten. Allyl-phenyl-äther lassen sich bereits mit Magnesium spalten, wobei in ausgezeichneten Ausbeuten Allylmagnesiumphenolate entstehen. Bei der entsprechenden Spaltung von 3,4-Chromen schiebt sich das Magnesium unter Ringerweiterung in die C-O-Bindung ein - es entsteht ein interessantes cyclisches Allylmagnesiumphenolat.

Theoretischer Teil

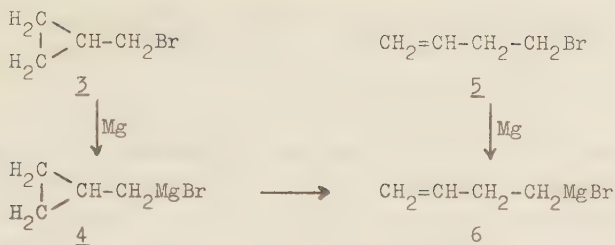
I. Einleitung und Problemstellung

Allylmethyl-Grignardverbindungen (z.B.:1) erleiden eine interessante Umlagerung, die allerdings nur dann zu beobachten ist, wenn die α - und β -Stellungen zum Metall verschieden sind. So haben Roberts und Mitarbeiter¹⁾ vor einigen Jahren festgestellt, daß in dem markierten Allylmethylmagnesiumbromid (1a) das Deuterium mit seinem Kohlenstoffatom langsam von der α - in die β -Stellung wandert, bis gleiche Mengen der beiden Verbindungen 1a und 1b vorliegen. Der Mechanismus



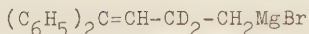
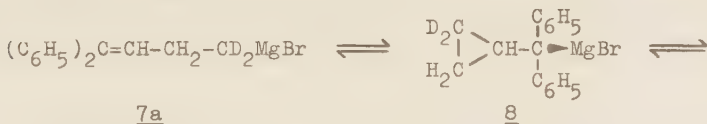
dieser wechselseitigen Umwandlung der α - und β -Stellungen ist nicht bekannt, doch nimmt man als Zwischenstufe eine Cyclopropylmethyl-Grignardverbindung (2) an, die sich - vermutlich über ionische Übergangszustände - intermediär bilden könnte und dann mit gleicher Wahrscheinlichkeit in die eine oder andere offenkettige Verbindung zerfallen dürfte. Der direkte spektroskopische Nachweis der cyclischen Grignardverbindung 2 im Gleichgewicht gelang jedoch nicht, und auch die Reaktionsprodukte - etwa die der Hydrolyse und Carboxylierung - sind rein offenkettiger Natur.

Daß die hypothetische Zwischenverbindung 2 in der Tat sehr unbeständig ist, zeigt der Versuch, das Cyclopropylmethylmagnesiumbromid (4) auf unabhängigem Wege - ausgehend vom Cyclopropylmethylbromid (3) - darzustellen. Die auf dem üblichen Wege gewonnene Grignardverbindung hatte nicht die cyclische Struktur 4, sondern war identisch mit dem aus Allylmethylbromid (5) erhältlichen Produkt 6²⁾. Durch Hydrolyse in situ oder beim Arbeiten bei tiefen Temperaturen läßt sich das Cyclopropylmethylmagnesiumbromid (4) aber teilweise abfangen³⁾; die Halbwertszeit der Umlagerung in das Allylmethylmagnesiumbromid (6) beträgt ungefähr zwei



Stunden bei -24° . Noch unbeständiger ist das Cyclopropylmethyl-lithium⁴⁾, das nur bei -70° für kurze Zeit in Äther haltbar ist und auch nur dann, wenn man die Dissoziation in die Ionen durch Zusatz von Petroläther zurückdrängt.

Eine weitere Stütze für den oben diskutierten Mechanismus bildete die Umlagerung einer Allylmethyl-Grignardverbindung 7a, deren Vinylwasserstoffe in der δ -Stellung zum Metall durch Phenylgruppen ersetzt worden waren⁵⁾. Während die un-



7b

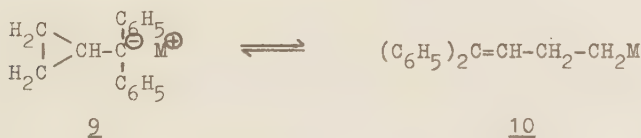
substituierte Verbindung 1a bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von 30 Stunden umlagerte, war das Gleichgewicht hier bereits nach 5 Stunden völlig eingestellt. Diese enorme Beschleunigung läßt sich wieder zwanglos mit einer Cyclopropylmethyl-Übergangsverbindung 8 erklären, die infolge der Delokalisierung der partiellen negativen Ladung über die beiden Phenylgruppen gegenüber der unsubstituierten Verbindung 2 energetisch begünstigt sein dürfte. Es ist aber wie-

derum nicht gelungen, die Cyclopropylmethyl-Grignardverbindung 8 direkt - etwa mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie - im Gleichgewicht nachzuweisen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war nun zu versuchen, die Stabilität der hypothetischen Zwischenverbindung 8 durch die Wahl geeigneter Bedingungen so zu erhöhen, daß sie sich im Gleichgewicht nachweisen ließe oder gar im Gleichgewicht mit der offenkettigen Verbindung bevorzugt wäre. Sollte das gelingen, so wäre der angenommene Mechanismus bewiesen. Außerdem interessierte die Frage nach dem Auftreten von Cyclobutyl-Zwischenstufen bei der Umlagerung von Allylmethyl-Anionen; im Gegensatz zu den entsprechenden Carboniumionen-Umlagerungen⁶⁾ wurden nämlich bei Carbaanionen-Umlagerungen niemals Cyclobutan-Verbindungen gefunden.

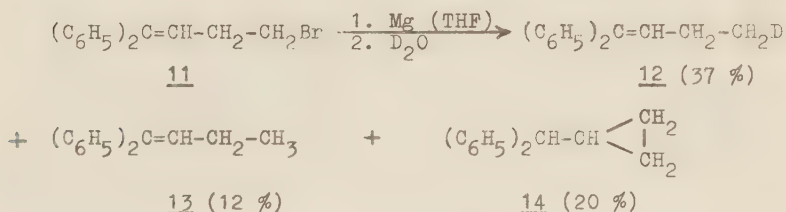
II. Einwirkung von Protonenakzeptoren auf Benzylcyclopropan⁷⁾

Die treibende Kraft für die Umlagerung des Cyclopropylmethylmagnesiumbromids (4) ist ohne Zweifel in der Ringspannung des Cyclopropanringes zu suchen. Dies geht bereits aus der wesentlich größeren Beständigkeit der Cyclobutylmethyl-Grignardverbindungen⁸⁾ hervor, während Cyclopentylmethyl-Grignardverbindungen⁹⁾ schließlich völlig stabil sind. Jeder Versuch, ein Cyclopropylmethyl-Anion zu stabilisieren, muß daher davon ausgehen, der destabilisierenden Wirkung des Dreiringes einen stabilisierenden Effekt gegenüberzustellen, der allerdings nicht in demselben Maße das umgelagerte, offenkettige Anion stabilisieren darf. Die Erfüllung dieser Forderung erhoffte man sich vom Diphenylcyclopropylmethyl-Anion (9), das - im Gegensatz zum offenkettigen, umgelagerten Allylmethyl-Anion 10 - infolge der Delokalisierung der negativen Ladung über die beiden Phenylringe so stabilisiert sein könnte, daß dadurch die Ringspannung des Dreiringes überkompensiert werden könnte. Daß das Gleichgewicht der Grignardverbindung $9 \rightleftharpoons 10$ ($M = \text{MgBr}$) vollständig auf der rechten Seite lag⁵⁾,



war zunächst nicht entmutigend, da dies auf den weitgehend kovalenten Charakter der Magnesium-Kohlenstoff-Bindung zurückgeführt werden konnte, während zur Mesomeriestabilisierung der Cyclopropylmethyl-Verbindung 9 weitgehend ionischer Bau Voraussetzung ist. Die Kohlenstoff-Metall-Bindung sollte daher ionischer gemacht werden, was bei einer metallorganischen Verbindung prinzipiell auf zwei Wegen zu erreichen ist: Entweder man behält das Metall bei und erhöht die Polarität des Lösungsmittels oder man geht zu elektropositiveren Metal-

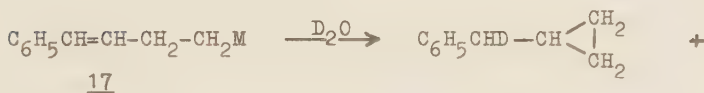
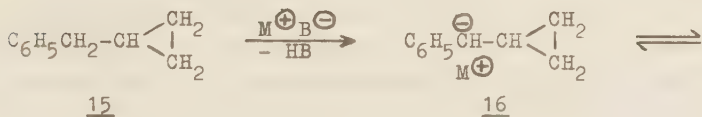
len über und kann dann gegebenenfalls bei demselben Lösungsmittel bleiben. Beide Möglichkeiten wurden versucht. Schon der Übergang von Diäthyläther zu dem polareren Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel schien zunächst erfolgversprechend, da man aus der offenkettigen Grignardverbindung 10 ($M = \text{MgBr}$) bei der Hydrolyse bis zu 20 % des cyclischen Kohlenwasserstoffs 14 erhielt. Die Umsetzung mit Deuterium-



oxid führte aber zu deuteriumfreiem Diphenylcyclopropylmethan (14); Man sieht daraus, daß nicht die im Gleichgewicht vorhandene Grignardverbindung 9 ($M = \text{MgBr}$) für die Bildung des Cyclopropankohlenwasserstoffs verantwortlich gemacht werden kann, sondern eine vermutlich über Radikalzwischenstufen verlaufende Nebenreaktion schon während der Darstellung der Grignardverbindung. Daß bei der Darstellung von Grignardverbindungen sich Radikale von der Magnesiumoberfläche ablösen und mit dem Lösungsmittel reagieren können, ist bekannt¹⁰⁾¹¹⁾.

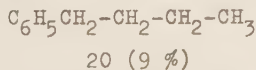
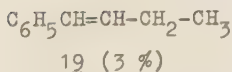
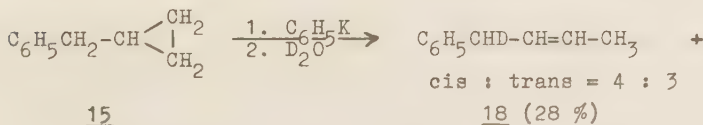
Selbst die Zugabe des stark polaren Lösungsmittels Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)¹²⁾ zu einer ätherischen Lösung von γ, γ -Diphenylallylmethylmagnesiumbromid (10; $M = \text{MgBr}$) konnte die offenkettige Grignardverbindung nicht zur Umlagerung in 9 ($M = \text{MgBr}$) veranlassen, obwohl die dabei auftretende intensive Rotfärbung zunächst zu berechtigten Hoffnungen Anlaß gab, da das mesomeriestabilisierte Anion 9 eine intensive Farbe erwarten ließ. Es blieb daher nur der zweite Weg, die Kohlenstoff-Metall-Ionisation zu erhöhen, nämlich die Synthese entsprechender Alkalimetallverbindungen.

Die einfachste Methode zur Darstellung phenylsubstituierter Cyclopropylmethylalkaliverbindungen (z.B. 16) schien zunächst die Abspaltung eines Protons aus dem entsprechenden Kohlenwasserstoff zu sein, z.B. ausgehend vom Benzylcyclopropan (15) mit Hilfe einer starken Base ($M^{\oplus}B^{\ominus}$) :

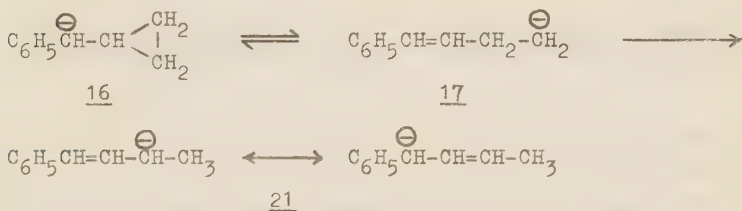


Die Bildung des Anions 16 und dessen etwaige Umlagerung in 17 wäre dann leicht durch Zugabe von Deuteriumoxid nachzuweisen.

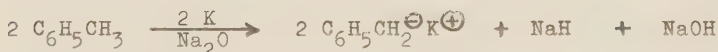
Es stellte sich jedoch heraus, daß Benzylcyclopropan (15) trotz seiner aciden benzyllischen Protonen, selbst von kaliumorganischen Verbindungen nur sehr schwer angegriffen wird. So wurden nach 46-stündigem Erhitzen mit Phenylkalium in Heptan noch 60 % des Ausgangsmaterials unverändert zurückge-



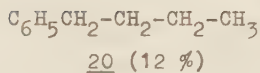
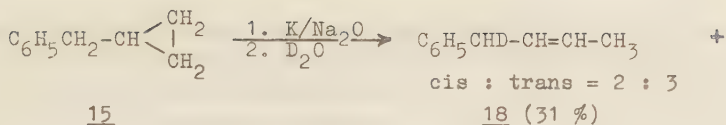
wonnen. Das Hauptprodukt nach der Deuterolyse war merkwürdigerweise nicht 1-Phenyl-1-buten (19) sondern 1-Phenyl-2-buten (18) mit der Markierung in der 1-Stellung. Die zurück-erhaltene Ausgangsverbindung war deuteriumfrei, die Deuteriumposition in den Nebenprodukten wurde nicht bestimmt. Offensichtlich hatte sich das zunächst gebildete Phenyl-cyclopropylmethyl-Anion (16) unter diesen drastischen Bedingungen zweimal umgelagert, erst reversibel zum γ -Phenylallyl-methyl-Anion (17), das sich dann irreversibel in das besonders stabile Allyl-Anion 21 umgewandelt haben dürfte:



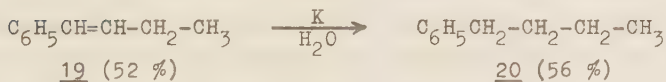
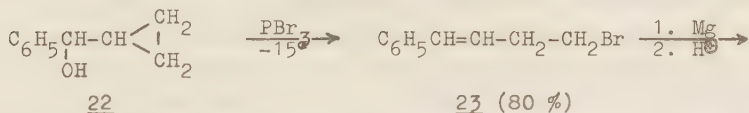
Ein ähnliches Ergebnis erhielt man bei Anwendung einer anderen Methode, die sich speziell für die Metallierung der Seitenkette im Toluol als besonders geeignet erwiesen hatte¹³⁾:



Benzylcyclopropan (15) wurde in Anwesenheit von flüssigem Kalium und Natriumoxid als Wasserstoffakzeptor 22 Stunden mit einem hochtourigen Rührer in Heptan bei 80-85° gerührt. Wieder war das nach Zugabe von Deuteriumoxid zurückgewonnene Ausgangsmaterial (57 %) deuteriumfrei. Das cis-trans-Verhältnis des 1-Phenyl-2-butens (18) war jedoch etwas verschieden von dem mit Phenylkalium erhaltenen Produkt und 1-Phenyl-1-buten (19) konnte nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden. Es ist aber anzunehmen, daß in beiden Fällen ursprünglich eine beachtliche Menge (12 %) 1-Phenyl-1-buten (19) gebildet worden war, jedoch während der Hydrolyse von dem Überschuß

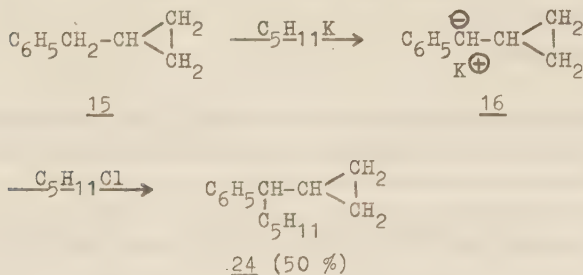


an metallischem Kalium zu n-Butylbenzol (20) reduziert wurde. Diese Erklärung für das Auftreten von n-Butylbenzol (20) unter den Reaktionsprodukten wird durch ein einfaches Experiment wahrscheinlich gemacht: 1-Phenyl-1-buten (19) mit seiner zum Phenylring konjugierten Doppelbindung läßt sich nämlich im Gegensatz zu 1-Phenyl-2-buten (18) glatt unter den Hydrolysebedingungen mit Kalium und Wasser zu n-Butylbenzol (20) reduzieren. Das als Vergleichspräparat benötigte 1-Phenyl-1-buten (19) wurde durch Hydrolyse der aus 4-Brom-1-phenyl-1-buten (23) dargestellten Grignardverbindung er-



halten. Das Halogenid 23 war in 80 % Ausbeute aus Phenylcyclopropylcarbinol (22) und Phosphortribromid bei -15° synthetisiert worden. Diese Reaktion - unter den gleichen Bedingungen durchgeführt - soll nach Bennett und Bunce¹⁴⁾ zwar reines Phenyl-cyclopropylmethylbromid liefern; das Kernresonanzspektrum des Reaktionsproduktes - identisch im Siedepunkt und im Brechungsindex mit dem in der Literatur¹⁴⁾ beschriebenen - zeigt aber eindeutig, daß es sich dabei um 4-Brom-1-phenyl-1-buten (23) handelt.

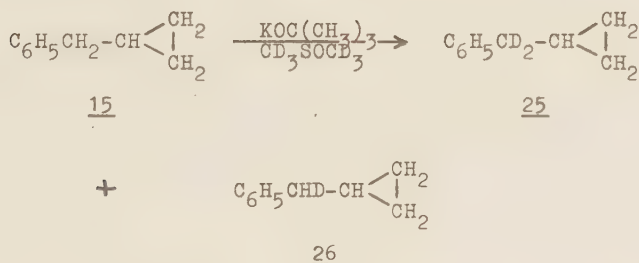
Daß bei der Metallierung von Benzylcyclopropan (15) zu offenkettigen Endprodukten tatsächlich das cyclische Anion 16 als Zwischenstufe auftritt, konnte bei der Umsetzung mit Amylkalium in situ gezeigt werden:



n-Amylchlorid wurde unter hochtourigem Rühren in Anwesenheit von Benzylcyclopropan (15) zu Kaliumsand bei -10° getropft, wobei keine Umlagerungsprodukte gebildet wurden. Das Phenylcyclopropylmethyl-Anion (16) wurde vielmehr sofort von überschüssigem Amylchlorid abgefangen zu 1-Phenyl-1-cyclopropyl-n-hexan (24). Das einzige Nebenprodukt war n-Decan infolge der Wurtz-Reaktion von Amylchlorid mit Amylkalium. In einem Versuch, die Kupplung des primär gebildeten Anions 16 mit Alkylhalogenid zu vermeiden, wurde n-Butylkalium aus Di-n-butylquecksilber und Kalium in Gegenwart von Benzylcyclopropan (15) dargestellt. Nach der Deuterolyse wurde das Ausgangsmaterial jedoch im wesentlichen unverändert zurückerhalten, das Verhältnis Phenyl- : Benzylprotonen betrug nach dem Kernresonanzspektrum 2.7.

Andere Experimente zur Abspaltung eines Protons aus Benzylcyclopropan (15) wurden in Dimethylsulfoxid (DMSO) durchgeführt, weil diese kinetisch kontrollierten Metallierungen in polaren Solventien erfahrungsgemäß wesentlich rascher verlaufen als in Heptan. Kalium-tert.-butanolat, besonders in Abwesenheit von tert.-Butanol¹⁵⁾, ist z.B. in Dimethylsulfoxid eine sehr starke Base; mit Benzylcyclopropan (15)

wurde jedoch keine Salzbildung festgestellt. Auch die stärstmögliche Base in diesem Lösungsmittel, das Dimethylsulfinyl-natrium (Dimsylnatrium)¹⁶⁾, das z.B. aus Diphenylmethan glatt ein Proton ablöst unter Bildung von Benzhydrylnatrium¹⁷⁾, zeigte keine Reaktion. Daß Benzylcyclopropan (15) selbst von den stärksten in Dimethylsulfoxid zur Verfügung stehenden Basen scheinbar unangegriffen bleibt, liegt offenbar daran, daß das Anion 16 sofort mit dem Lösungsmittel reagiert unter Rückbildung der Ausgangsverbindung, d.h. Dimethylsulfoxid ist eine stärkere Säure als Benzylcyclopropan (15). Dies läßt sich zeigen, wenn man in Perdeuterodimethylsulfoxid arbeitet:

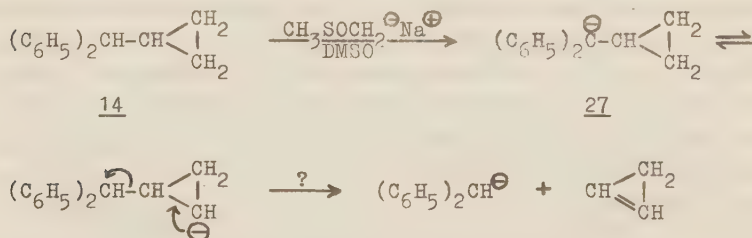


Schon nach 5 Stdn. bei Raumtemperatur waren in diesem Lösungsmittel mit Kalium-tert.-butanolat als Base 50 % der benzyli-schen Protonen im Benzylcyclopropan (15) durch Deuterium ersetzt worden. Man erhielt ein statistisches Gemisch bestehend aus 25 % Ausgangsverbindung (15), 25 % doppelt deuterierter Verbindung 25 und 50 % monodeuterierter Verbindung 26. Nach 24 Stdn. war der Austausch beider Benzylprotonen gegen Deuterium praktisch vollständig, ohne daß auch nur eine Andeutung von Ringöffnung eingetreten war. Nur eine Spur des monodeuterierten Produktes 26 war noch vorhanden. Cram und Mitarbeiter¹⁸⁾ haben gezeigt, daß in solchen basenkatalysierten Wasserstoff-Deuterium-Austauschreaktionen das Carbanion eine relativ langlebige Zwischenverbindung darstellt, die genügend

Zeit zur Umlagerung haben dürfte. Es bestand daher berechnigte Hoffnung, daß das Phenyl-cyclopropylmethyl-Anion (16) relativ stabil ist und in der Tat keine große Tendenz zur Umlagerung zeigt. Um es zu isolieren, müßte jedoch ein weniger acides Lösungsmittel Verwendung finden.

Das Kernresonanzspektrum der monodeuterierten Verbindung 26 mit seinem Dublett von 1:1:1-Tripletts ($J_{HD} = 2.2$ Hz) für das benzyllische Proton gestattete die Berechnung der geminalen Kopplungskonstante J_{HH} für das deuteriumfreie Benzylcyclopropan (15), die bekanntlich auf andere Weise nicht bestimmt werden kann. Der erhaltene Wert von 14.4 Hz für J_{HH} ist bei einem tetraedrischen Kohlenstoffatom vom Typ $RR'CH_2$ durchaus zu erwarten; normalerweise liegt J_{HH} zwischen 12 und 15 Hz¹⁹⁾. Für α -Deuterotoluol²⁰⁾ wird für J_{HD} ein Wert von 2.38 Hz berichtet. Interessanterweise zeigt die chemische Verschiebung des benzyllischen Protons in der monodeuterierten Verbindung 26 einen Isotopieeffekt von 1.3 Hz, und zwar ist es stärker abgeschirmt als die benzyllischen Protonen des deuteriumfreien Benzylcyclopropan (15).

Der Befund, daß Dimethylsulfoxid acider ist als Benzylcyclopropan (15), während sich Diphenylmethan¹⁷⁾ in diesem Lösungsmittel ohne weiteres metallieren läßt, forderte dazu heraus, anstelle von Benzylcyclopropan (15) Diphenylcyclopropylmethan (14) einzusetzen:



Es war auch tatsächlich schon bei Raumtemperatur eine Reaktion mit Dimethylnatrium in Dimethylsulfoxid festzustellen, doch nach

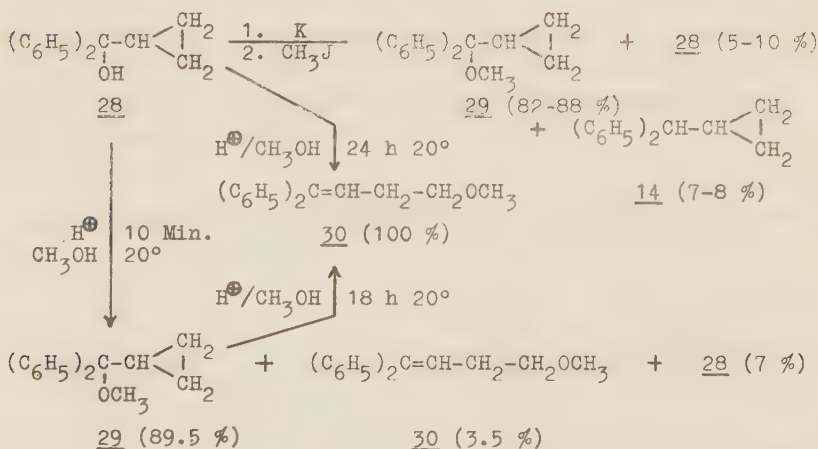
der Deuterolyse war das zurückgewonnene Ausgangsmaterial (56 %) deuteriumfrei. Als einziges Reaktionsprodukt isolierte man Diphenylmethan (44 %), die Cyclopropylgruppe war merkwürdigerweise verschwunden.

Da formal ein Cyclopropen bei der Reaktion verloren gegangen war, wurde in einem zweiten Ansatz nach möglicherweise gebildetem Cyclopropen oder ähnlichen gasförmigen Reaktionsprodukten gesucht. Dazu wurde Stickstoff über die Reaktionsmischung geleitet und die austretenden Gase in einer Kühlfalle kondensiert; außer den Zersetzungsprodukten des Dimethylsulfoxids konnte jedoch nichts nachgewiesen werden. Der Mechanismus dieser merkwürdigen Reaktion ist daher noch unklar.

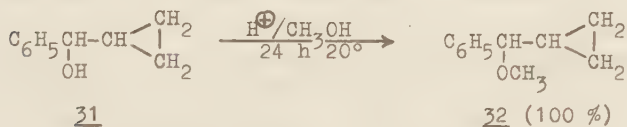
III. Darstellung von stabilen Cyclopropylmethylkalium-Derivaten

Nachdem die Abspaltung eines Protons aus Benzylcyclopropan (15) in unpolaren Lösungsmitteln wie Heptan nur unter so drastischen Bedingungen möglich war, daß dabei Sekundärreaktionen eintraten, mußte eine Methode gewählt werden, die es gestattet, Anionen unter relativ milden Bedingungen zu erzeugen und zwar in einem Lösungsmittel, das - im Gegensatz zu Dimethylsulfoxid - von den Anionen nicht angegriffen wird. Hierzu bot sich die Ätherspaltung nach Karl Ziegler²¹⁾²²⁾ an, die für die Darstellung tertiärer, mesomeriestabilisierter Anionen von der Art des Diphenylcyclopropylmethyl-Anions (27) besonders geeignet sein dürfte.

Für die Darstellung der Ausgangsverbindung 29 wurde die Williamson-Methode²³⁾ bevorzugt, weil die Behandlung von Diphenylcyclopropylcarbinol (28) mit Methanol und Säure - das übliche Verfahren zur Darstellung solcher Äther - quantitativ zum umgelagerten Äther 30 führte:



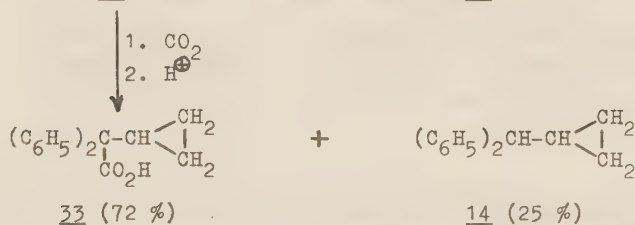
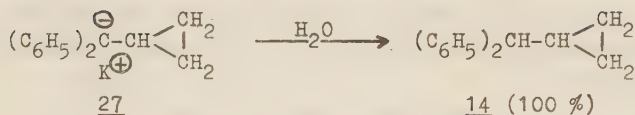
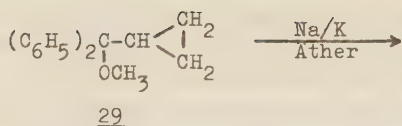
Daß diese Umlagerung in zwei Stufen erfolgt und den Cyclopropylmethyläther 29 als Zwischenstufe durchschreitet, konnte gezeigt werden, als man die Reaktion nach 10 Min. unterbrach. Erst 3.5 % des umgelagerten Äthers 30 hatten sich gebildet, und der Diphenylcyclopropylmethyl-methyl-äther (29) ging dann erst bei weiterem Behandeln mit Methanol in Gegenwart von Säure quantitativ in das offenkettige Produkt 30 über.



In diesem Zusammenhang ist es vielleicht interessant zu erwähnen, daß der entsprechende mono-phenylsubstituierte Cyclopropylmethyl-methyl-äther (32) unter diesen Bedingungen stabil ist und sehr bequem dargestellt werden kann - einfach durch Behandeln von Phenylcyclopropylcarbinol (31) mit Methanol/Schwefelsäure. Dies liegt wohl daran, daß sich das Carboniumion, über das die Umlagerung verläuft, aus diesem Äther weniger leicht bildet, da es nur mit einer Phenylgruppe in Mesomerie treten kann.

Die Spaltung des Diphenylcyclopropylmethyl-methyl-äthers (29) mit Natrium-Kalium-Legierung in Diäthyläther verlief sehr glatt. Schon nach kurzem Rühren mit einem hochtourigen Rührer hatte sich ein tiefroter Niederschlag gebildet, der sowohl bei der Reaktion mit Wasser als auch mit Trockeneis sofort entfärbt wurde. Die Hydrolyse lieferte ausschließlich und quantitativ Diphenylcyclopropylmethan (14), die Reaktion mit Kohlendioxid Diphenylcyclopropylelessigsäure (33) in 72 % Ausbeute. Umgelagerte Produkte konnten nicht nachgewiesen werden.

Daß diese cyclischen Reaktionsprodukte tatsächlich über das stabile Cyclopropylmethylkalium-Derivat 27 gebildet wurden, konnte beim Übergang zu Tetrahydrofuran als Lösungsmit-



tel gezeigt werden. Hier erhielt man nämlich keinen Niederschlag sondern tiefrote Lösungen der kaliumorganischen Verbindung 27 in Konzentrationen bis zu 20 % (1 N), was die Aufnahme von Kernresonanzspektren ermöglichte. Der Überschuß an suspendierter Natrium-Kalium-Legierung wurde vor diesen Messungen durch Rühren mit metallischem Quecksilber entfernt.

Das Kernresonanzspektrum des Anions bestätigte dessen cyclische Struktur 27. Bemerkenswert war vor allem der Bereich der Phenylresonanz (Abb. 1), der sich über 100 Hz erstreckte und fast erster Ordnung war für die ortho-, meta- und para-Protonen. Dies spricht für eine außerordentlich hohe Delokalisierung der negativen Ladung über die aromatischen Ringe. Aus dem Spektrum war auch die Anwesenheit von etwa 25 % Diphenylcyclopropylmethan (14) ersichtlich. Dieser hohe Prozentsatz an Kohlenwasserstoff 14 in der Lösung des Carbanions 27 ist bemerkenswert und zeigt, daß die relativ schlechte Ausbeute bei der Carboxylierung nur zum Teil auf die mit dem Trockeneis eingeschleppte Feuchtigkeit

zurückgeführt werden kann. Die Carboxylierung eines Ansatzes in Tetrahydrofuran ergab eine ähnlich niedrige Ausbeute an Säure. Selbstverständlich wurde Feuchtigkeit im Lösungsmittel - eine naheliegende Ursache für die Kohlenwasserstoffbildung - durch Verwendung extrem getrockneter Solventien ausgeschlossen, was schon daraus hervorgeht, daß die Kohlenwasserstoffausbeute unabhängig war von der Menge des verwendeten Lösungsmittels. Alle Umsetzungen sowie die Spektren wurden übrigens unter Reinst-Argon durchgeführt. Es ist anzunehmen, daß der Kohlenwasserstoff 14 in einer Nebenreaktion schon während der Ätherspaltung gebildet wird, wahrscheinlich über Diphenylcyclopropylmethyl-Radikale, die dem Lösungsmittel Wasserstoff entreißen. Daß die kaliumorganische Verbindung 27 selbst nicht mit dem Lösungsmittel reagiert, läßt sich aus der Tatsache entnehmen, daß das Kernresonanzspektrum der Tetrahydrofuranlösung unverändert blieb; selbst nach drei Wochen war das Verhältnis 27 : 14 noch 3 : 1.

Das Kernresonanzspektrum der aromatischen Protonen des Anions 27 (Abb. 1) zeigt einige interessante Besonderheiten. Es handelt sich um drei diskrete Multipletts mit den Chemischen Verschiebungen $\delta = 7.06, 6.66$ und 5.78 ppm jeweils für die ortho-, meta- und para-Protonen. Das Singulett bei niedrigster Feldstärke ($\delta = 7.26$ ppm) entspricht den aromatischen Protonen des Diphenylcyclopropylmethans (14). Die Chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten in diesem Fünfspin-System wurden durch iterativen Angleich der berechneten an die experimentellen Spektren mit Hilfe des Wiberg-Computer-Programms²⁴⁾ ermittelt. Die hervorragende Übereinstimmung des vom Computer gezeichneten Spektrums (Abb. 2) mit dem experimentell gemessenen (Abb. 1) läßt keinen Zweifel an der Zuordnung der einzelnen Banden aufkommen. Das berechnete Spektrum (Abb. 2) wurde mit den folgenden neun Parametern - drei Chemische Verschiebungen und sechs Kopplungskonstanten - erhalten:

$\nu_o = 7.06 \text{ ppm}$; $\nu_m = 6.66 \text{ ppm}$; $\nu_p = 5.78 \text{ ppm}$;
 $J_{o-m} = 8.75 \text{ Hz}$; $J_{o-o'} = 2.0 \text{ Hz}$; $J_{o-p} = 1.3 \text{ Hz}$;
 $J_{m-p} = 7.0 \text{ Hz}$; $J_{m-m'} = 1.7 \text{ Hz}$; $J_{o-m'} = 0.3 \text{ Hz}$.

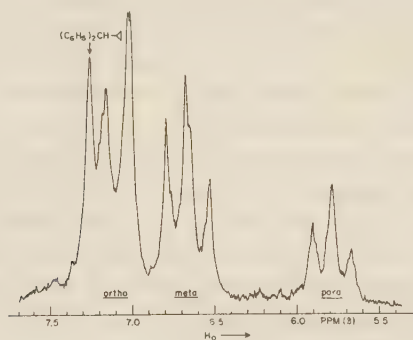


Abb. 1. Kernresonanzspektrum von Diphenylcyclopropylmethylkalium (27) in THF (Aromatenbereich)

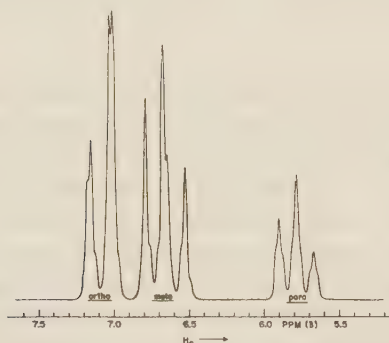
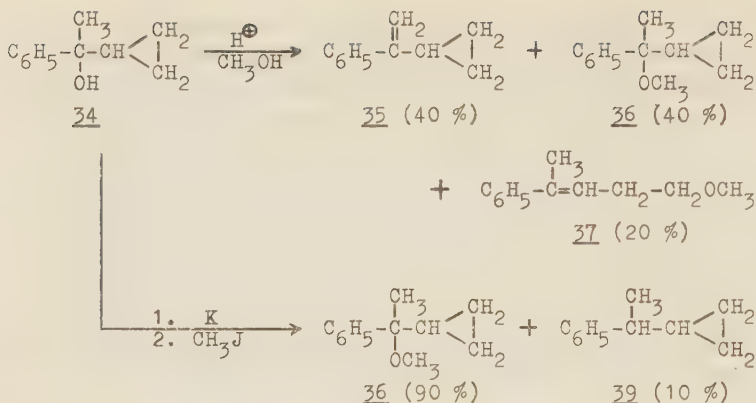


Abb. 2. Berechnetes Kernresonanzspektrum für die aromatischen Protonen des Diphenylcyclopropylmethylkaliums (27) unter Verwendung von $\nu_o = 7.06 \text{ ppm}$.

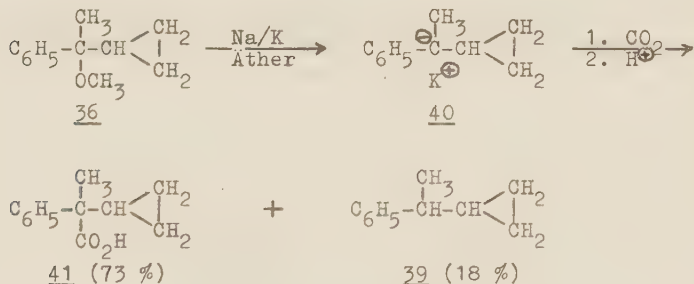
Die diamagnetische Verschiebung eines aromatischen Protons nach höherem Feld wird im allgemeinen als proportional der π -Elektronendichte an dem betreffenden Kohlenstoffatom angenommen. Das Diphenylcyclopropylmethyl-Anion (27) ist nun insofern besonders interessant, als wir hier im Gegensatz zu klassischen Mesomerievorstellungen offensichtlich mehr negative Ladung in der meta-Stellung finden als in der ortho-Stellung. Dieser Widerspruch zur klassischen Resonanztheorie, die eine Delokalisierung der negativen Ladung ausschließlich auf die ortho- und para-Stellungen zuläßt, wurde auch schon beim Triphenylmethyl-Anion²⁵⁾ diskutiert, dessen Kernresonanzspektrum dem unsrigen sehr ähnlich ist.

Der Cyclopropanbereich des Kernresonanzspektrums wurde nicht genauer analysiert, da ^{13}C -Satelliten des Lösungsmittels in diesem Bereich die Auswertung erschweren, doch zeigt das Auftreten von Banden etwa 16 Hz jenseits von TMS, daß auch die Cyclopropanprotonen von der negativen Ladung im Anion beeinflusst werden; Diphenylcyclopropylmethan (14) zeigt nämlich keine Resonanz jenseits von TMS.

Aus dem Spektrum geht also eindeutig hervor, daß das Diphenylcyclopropylmethylkalium (27) nicht umlagert. Offensichtlich bringt die Delokalisierung der negativen Ladung über die beiden Phenylgruppen eine beachtliche Stabilisierung mit sich. Dieser Gewinn an Stabilisierungsenergie im Vergleich zu der entsprechenden Allylmethyl-Verbindung muß ausreichen, um die Ringspannung des Cyclopropanringes zu kompensieren. Eine wichtige Frage war nun, ob auch eine einzelne Phenylgruppe genügt, die Ringöffnung zu verhindern. Eine der Phenylgruppen wurde daher durch eine Methylgruppe ersetzt. Das Ausgangsmaterial 36 wurde wieder am besten mit Hilfe der Williamson-Methode dargestellt, da Phenylmethylcyclopropylcarbinol (34) in Methanol/Schwefelsäure ein Gemisch aus 1-Phenyl-1-cyclopropyl-äthylen (35), Phenylmethylcyclopropylmethyl-methyl-äther (36) und dem entsprechenden umgelagerten



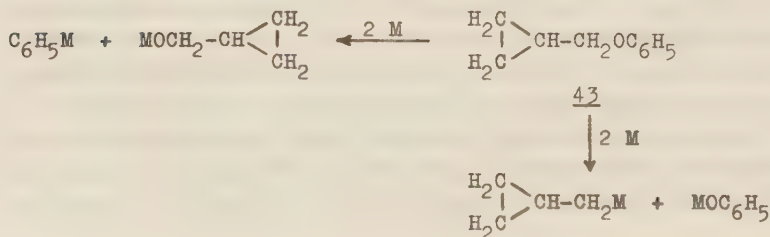
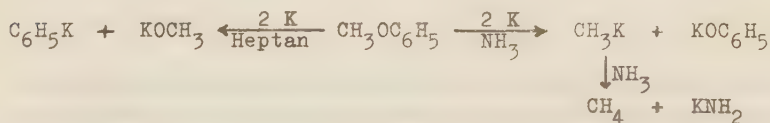
Äther 37 lieferte. Das 1-Phenyl-1-cyclopropyl-äthan (39), das als Nebenprodukt bei der Williamson-Methode auftritt, ließ sich leicht destillativ abtrennen.



Die Spaltung des Äthers 36 mit Natrium-Kalium-Legierung in Diäthyläther lieferte einen tiefroten Niederschlag von Phenylmethylcyclopropylmethylkalium (40), der bei der Carboxylierung unter Entfärbung in Phenylmethylcyclopropylelessäure (41) übergeführt wurde. Daneben entstand wieder eine beachtliche Menge des entsprechenden Kohlenwasserstoffs 39, offenkettige Produkte konnten dagegen nicht nachgewiesen werden. Eine einzige Phenylgruppe am Sitz der negativen Ladung reicht also aus, um das Cyclopropylmethyl-Anion zu sta-

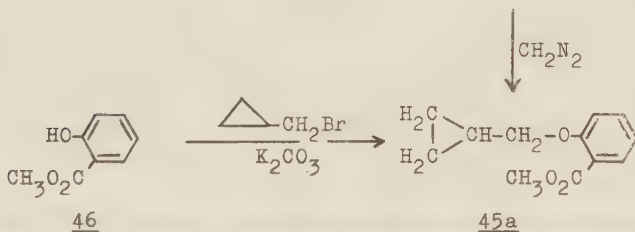
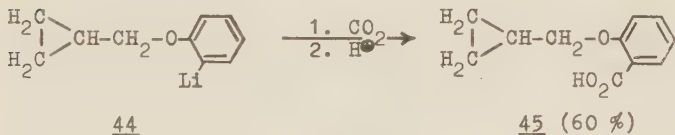
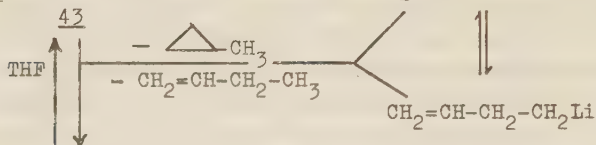
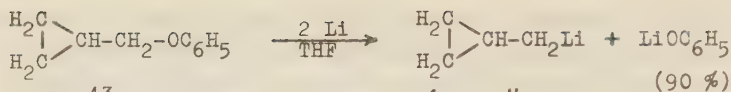
Reaktionsmischung lieferte aber Phenylcyclopropylessigsäure (42) in 84 % Ausbeute und nicht einmal eine Spur des erwarteten Carbinols 34. Unter den speziellen Bedingungen - nämlich Verwendung von Natrium-Kalium-Legierung in Verbindung mit dem hochtourigen Rührer - reagiert das Ausgangsmaterial offensichtlich rascher mit dem Metall als mit dem Anion 16, so daß das Wittig-Produkt nicht gebildet wird.

Dieses unerwartete Ergebnis forderte dazu heraus, die Spaltung eines unsubstituierten Cyclopropylmethyl-äthers zu versuchen. Da aliphatische Äther selbst bei Temperaturen von 200° gegen Alkalimetalle stabil sind, sollte dazu der Cyclopropylmethyl-phenyl-äther (43)²⁷⁾ als Ausgangsmaterial Verwendung finden. Hier konnte man - wie beim Anisol - prinzipiell mit zwei verschiedenen Spaltungsmöglichkeiten rechnen. So wird Anisol in unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. in Heptan von metallischem Kalium unter Aufspaltung der Phenyl-Sauerstoff-Bindung zerlegt, man erhält Phenylkalium und Kalium-methylat²⁸⁾. In polaren Lösungsmitteln, z.B. in flüssigem Ammoniak²⁹⁾³⁰⁾ oder in Hexamethylphosphorsäuretriimid³¹⁾ erfolgt dagegen Aufspaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung; man erhält dabei allerdings keine metallorganische Verbindung sondern ausschließlich Kaliumphenolat, da das daneben entstehende Methylkalium erwartungsgemäß sofort mit dem relativ aciden Lösungsmittel zu Methan weiterreagiert:



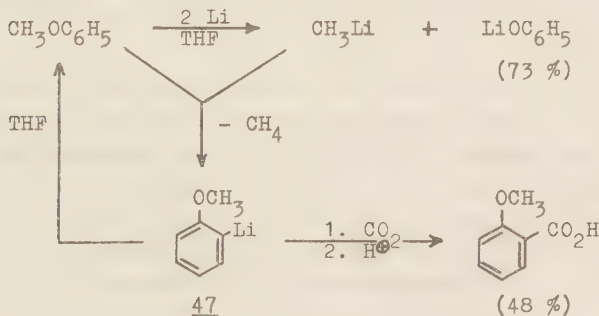
Da in unserem Falle lediglich die Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung interessierte, kam von vornherein nur ein polares Lösungsmittel in Frage. Andererseits sollte aber auf die Isolierung der dabei entstehenden metallorganischen Verbindung - primär vermutlich ein Cyclopropylmethyl-Anion - nicht verzichtet werden, so daß die oben erwähnten Lösungsmittel ungeeignet waren. Man wählte daher Tetrahydrofuran als Lösungsmittel und versuchte die Spaltung mit Lithium vorzunehmen, da von allen Alkalimetallorganen nur die Lithiumalkyle eine gewisse Beständigkeit in Tetrahydrofuran erwarten ließen. Zwar konnte J.J.Eisch³²⁾ bei der Spaltung von Anisol mit dem 2 : 1 - Komplex von Lithium an Biphenyl keine metallorganische Verbindung in Tetrahydrofuran isolieren, sondern erhielt lediglich Phenol; doch erhoffte man sich von dem Cyclopropanring eine gewisse Mesomeriestabilisierung des primär entstehenden Anions, so daß die Spaltung des Cyclopropylmethyl-phenyl-äthers (43) gegebenenfalls unter milderer Bedingungen möglich sein sollte.

Während beim Kochen von Cyclopropylmethyl-phenyl-äther (43) mit Lithium in Tetrahydrofuran zunächst keinerlei Reaktion festzustellen war, entstand nach Zugabe von etwas Biphenyl als Katalysator tatsächlich eine tiefrote, metallorganische Lösung. Das Ergebnis war jedoch überraschend: Anstelle von Cyclopropylmethyllithium bzw. dessen Umlagerungsprodukt, Allylmethyllithium, erhielt man das in Tetrahydrofuran relativ beständige o-Cyclopropylmethoxy-phenyllithium (44), das nach der Carboxylierung o-Cyclopropylmethoxybenzoesäure (45) lieferte. Offensichtlich hatte die im ersten Schritt bei der Ätherspaltung neben Lithiumphenolat entstehende lithiumorganische Verbindung ein zweites Mol Ausgangsverbindung (43) angegriffen unter Bildung des Metallierungsproduktes 44, das man auch bei der Einwirkung von Phenyllithium oder Butyllithium auf Cyclopropylmethyl-phenyl-äther (43) erhalten kann. Die o-Stellung der Metallierung wurde durch die Synthese des Vergleichspräparates 45a aus Salicylsäureester (46) bewiesen.



Daß vor der Metallierung bereits die Umlagerung des Cyclopropylmethylolithiums stattgefunden haben mußte, konnte gezeigt werden, als man das bei der Reaktion entstehende Gas in einer Kühlfalle kondensierte. Sowohl das Kernresonanzspektrum des Kondensates selbst als auch dessen Bromierungsprodukt, 1,2-Dibrombutan, bewiesen, daß es sich dabei um reines 1-Buten handelte und nicht um Methylcyclopropan. Daneben konnte man noch etwas Äthylen nachweisen, das erwartungsgemäß bei der Zersetzung von Tetrahydrofuran durch metallorganische Reagentien auftritt. Da aus der lithiumorganischen Verbindung 44 dabei wieder Ausgangsmaterial (43) zurückgebildet wird, läßt sich nach längerem Erhitzen der gesamte Cyclopropylmethyl-phenyl-äther (43) in Phenol und 1-Buten zerlegen. Das gleiche Ergebnis erhält man schon von vornherein bei Verwendung von Natrium-Kalium-Legierung anstelle

von Lithium, da die der Verbindung 44 entsprechende Kaliumverbindung unter den Reaktionsbedingungen in Tetrahydrofuran kaum beständig sein wird. Ob dieses o-Metallierungsprodukt hier tatsächlich intermediär auftritt, ist allerdings noch nicht bewiesen; die primär entstehende Kaliumverbindung könnte ja - zumindest teilweise - auch direkt das Lösungsmittel metallieren. Bewiesen ist aber, daß auch hier der Metallierung die Umlagerung des Cyclopropylmethylkaliums vorausgeht. Dies ist insofern bemerkenswert, als das ähnlich gebaute Cyclocholestanyl-Natrium³³⁾ anscheinend schon bei Raumtemperatur ohne umzulagern aus Äther ein Proton abstrahiert. Es handelt sich dabei allerdings um ein sekundäres Cyclopropylmethyl-Anion. Bemerkenswerterweise ist dem bei der Spaltung mit Natrium-Kalium-Legierung entstehenden 1-Buten etwas cis- und trans-2-Buten beigemischt.

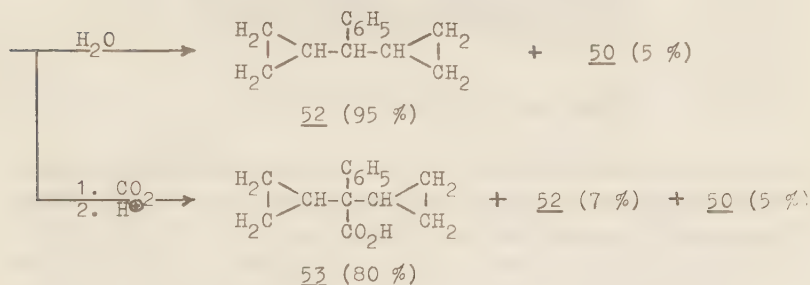
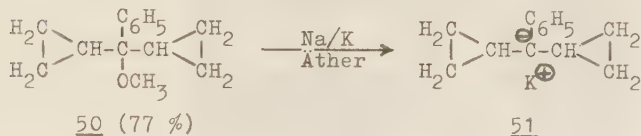
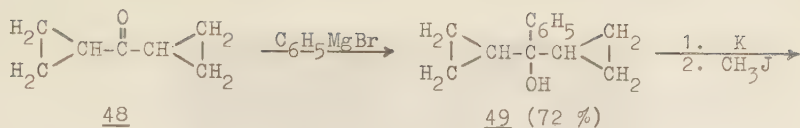


Nach diesen unerwarteten Ergebnissen bei der Spaltung des Cyclopropylmethyl-phenyl-äthers (43) sollte untersucht werden, ob bei der Spaltung von Anisol unter denselben Bedingungen etwa auch ein solches Metallierungsprodukt gebildet wird. Dies ist tatsächlich der Fall! Hier erhält man bei der Spaltung mit Lithium o-Methoxyphenyllithium (47), das bekanntlich auch bei der Einwirkung von Butyllithium auf Anisol entsteht³⁴⁾. Bei Verwendung von Natrium-Kalium-Legierung anstelle von Lithium wird die der Verbindung 47 ent-

sprechende Kaliumverbindung vermutlich wieder rasch durchlaufen, da sie mit dem Lösungsmittel unter Bildung von Anisol zurückreagiert; es entsteht daher ausschließlich Phenol, so wie dies auch mit Lithium nach längerem Kochen der Fall ist.

Aus den Versuchsergebnissen mit Cyclopropylmethylphenyl-äther (43) geht nun eindeutig hervor, daß das unsubstituierte Cyclopropylmethyl-Anion - im Gegensatz zum Phenylcyclopropylmethyl-Anion (16) - äußerst instabil sein muß und umlagert, noch ehe es Metallierungsreaktionen einzugehen vermag. Da keine Spur von Methylcyclopropan gefunden wurde, muß die Umlagerung um mindestens zwei Zehnerpotenzen rascher verlaufen als die Metallierung. Ein ähnliches Ergebnis erhielten Hoffmann und Eicken³⁵⁾ bei dem Versuch, das Cyclopropylmethyl-Anion durch Fragmentierung darzustellen: es lagerte um, noch ehe es von dem Lösungsmittel protoniert werden konnte.

Es wurde aber schließlich gefunden, daß eine einzige Phenylgruppe am Sitz der negativen Ladung genügt, um selbst das Dicyclopropylmethyl-Anion (51) zu stabilisieren. Das Ausgangsmaterial (50) für die Darstellung des Anions wurde auf dem üblichen Weg aus Dicyclopropylketon (48) gewonnen. Die Reaktion mit Natrium-Kalium-Legierung führte innerhalb weniger Minuten zur Bildung des tiefroten Dicyclopropylphenylmethylkaliums (51), das nach 0.5 Stdn. bei 0° durch Hydrolyse und Carboxylierung charakterisiert wurde. Keinerlei Umlagerungsprodukte konnten nachgewiesen werden, doch isolierte man stets etwa 5 % Ausgangsverbindung (50). Dieser Äther 50 scheint mit Natrium-Kalium-Legierung etwas langsamer zu reagieren als die bisher benutzten Benzyläther, bei denen die Spaltung nach 0.5 Stdn. bei 0° zuende war, dafür kommen radikalische Nebenreaktionen weniger zum Zuge, wie die fast 90-proz. Nettoausbeute an Dicyclopropylphenylessigsäure (53) zeigt.



Das Kernresonanzspektrum des Hydrolyseproduktes, Dicyclopropylphenylmethan (52), ist von besonderem Interesse wegen der extrem hohen diamagnetischen Verschiebung der Benzylresonanz, 82 Hz nach höherem Feld verglichen mit dem entsprechenden Proton im Cumol. Obwohl die magnetische Anisotropie³⁶⁾ der C-C-Bindungen einen Einfluß auf die Abschirmung des Protons haben wird, dürfte dem Ringstrom der beiden Cyclopropanringe die größere Bedeutung zukommen. Auf ein Proton im Innern eines Cyclopropanringes oder etwas über der Ringebene kann man aufgrund des Ringstromes einen diamagnetischen Effekt erwarten. Ein Kalottenmodell des Dicyclopropylphenylmethans (52) zeigt nun, daß die Rotation der Cyclopropylgruppen stark behindert ist und daß das benzyli-sche Proton in der günstigsten Konformation tatsächlich gerade in die Mitte über die beiden Ringe zu liegen kommt (Abb. 3). Berechnet man für diese Konformation aus der Geometrie der Molekel die diamagnetische Verschiebung des ben-

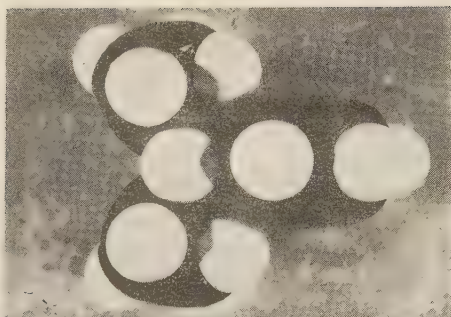
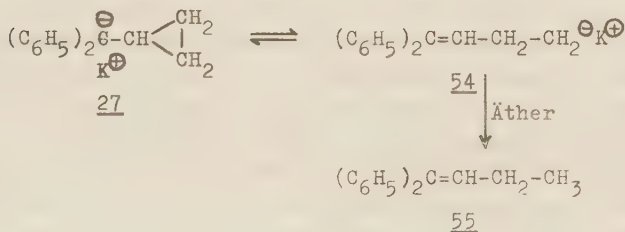


Abb. 3. Kalottenmodell des Dicyclopropylphenylmethans (52)

zyklischen Protons, so erhält man + 92 Hz, wenn man annimmt, daß 4 Elektronen am Ringstrom beteiligt sind³⁷). Die ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert stellt eine große Stütze für die Ringstrom-Theorie dar.



Die beachtliche Stabilität phenylsubstituierter Cyclopropylmethylkalium-Verbindungen, z.B. des Diphenylcyclopropylmethylkaliums (27), in Diäthyläther und Tetrahydrofuran könnte zu Zweifel Anlaß geben, ob tatsächlich ein Gleichgewicht mit der offenkettigen Form 54 vorliegt, die als aliphatische kaliumorganische Verbindung irreversibel mit dem Lösungsmittel reagieren und so das Gleichgewicht nach rechts verschieben sollte. Ein Gleichgewicht ist daher in unserem Falle nur möglich, wenn die freie Enthalpie der Aktivierung

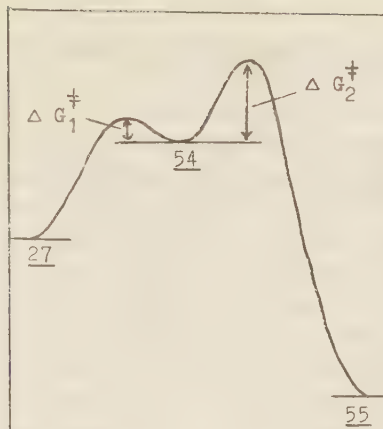


Abb. 4

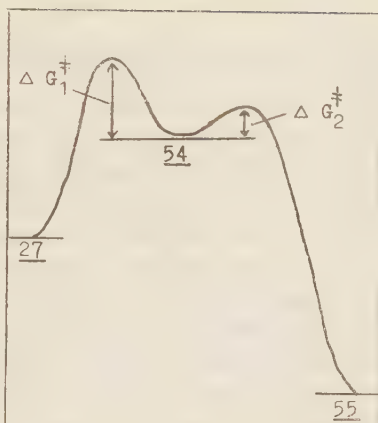
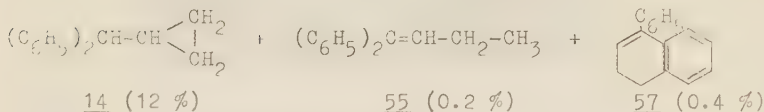
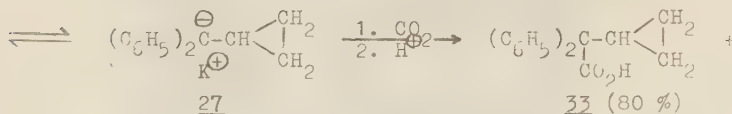
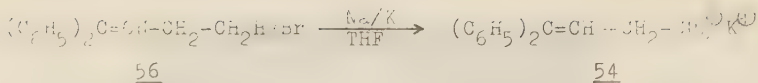


Abb. 5

Schematische Energiediagramme für das Gleichgewicht $27 \rightleftharpoons 54$ und die irreversible Reaktion mit dem Lösungsmittel.

für die Reaktion mit dem Solvens größer ist als für die Ringschlußreaktion zurück zum cyclischen Anion 27 (vgl. Abb. 4). Wäre dagegen $\Delta G_2^\ddagger$ kleiner als $\Delta G_1^\ddagger$ (vgl. Abb. 5), so kann das Cyclopropylmethyl-Anion 27 nur stabil sein, wenn es sich nicht in raschem Gleichgewicht mit dem offenkettigen Anion 54 befindet. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten könnte durch unabhängige Synthese der Allylmethylkalium-Verbindung 54 herbeigeführt werden, die in einem Falle (Abb. 4) zum Ringschluß, im anderen Falle (Abb. 5) zur Reaktion mit dem Lösungsmittel führen sollte.

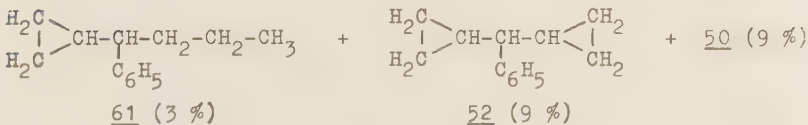
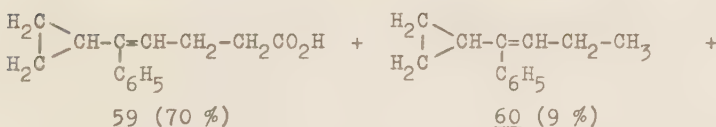
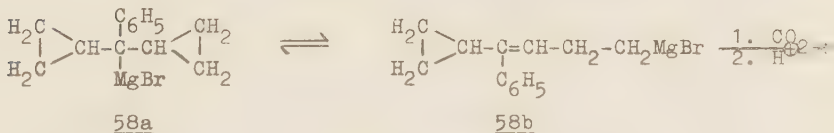
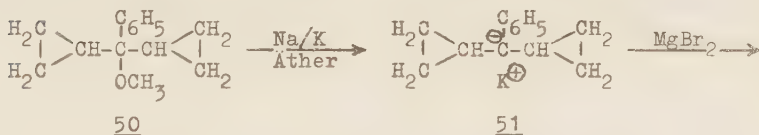
Die offenkettige Kaliumverbindung 54 läßt sich nun aber nicht so ohne weiteres darstellen, etwa aus der entsprechenden Halogenverbindung und metallischem Kalium, weil die Addition des Metalls an die mit den Phenylgruppen konjugierte Doppelbindung zu rasch verläuft - man erhält vorwiegend polymeres Material. Dagegen führte die Reaktion von γ,γ -Diphenylallylmethylquecksilberbromid (56)⁵⁾ mit Natrium-Kalium-Legierung in Tetrahydrofuran sofort zu einer tiefroten Lösung des



cyclischen Anions 27, welches bei der Carboxylierung Diphenylcyclopropylelessigsäure (33) in 80 % Ausbeute lieferte. Nur eine Spur von 1,1-Diphenyl-1-buten (55) konnte gefunden werden; das 1-Phenyl-3,4-dihydronaphthalin (57) ist aufgrund einer Radikalnebenreaktion entstanden, auf die später eingegangen werden soll. Diese erste retro-Cyclopropylmethyl-Allylmethyl-Umlagerung eines Anions ist natürlich nur in Einklang zu bringen mit dem Energieprofil der Abb. 4; d.h. der Ringschluß erfolgt rascher als die Reaktion mit dem Solvens.

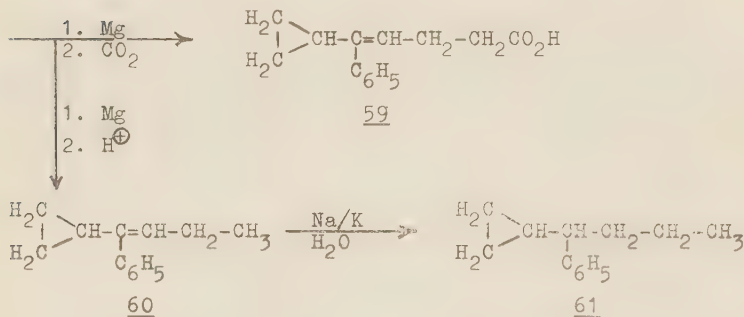
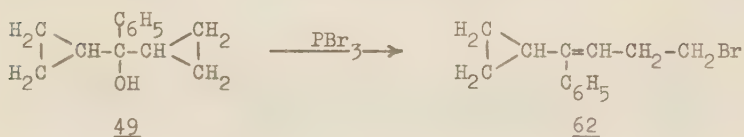
IV. Ersatz des Kaliums durch andere Metalle

Die Stabilität phenylsubstituierter Cyclopropylmethylkalium-Verbindungen im Gegensatz zu den entsprechenden Grignardverbindungen⁵⁾ kann auf den weitgehend ionischen Charakter der Kohlenstoff-Kalium-Bindung und den damit verbundenen Gewinn an Delokalisierungsenergie zurückgeführt werden; denn nur im cyclischen Ion steht das Elektronenpaar für die Mesomerie mit dem Phenylring voll zur Verfügung. Wenn das wirklich die Ursache ist, so sollte der Ersatz des Kaliums durch Metalle, deren Bindung zum Kohlenstoff in Äther weniger heteropolar ist, zur Umlagerung führen. Dies ist auch tatsächlich der Fall:



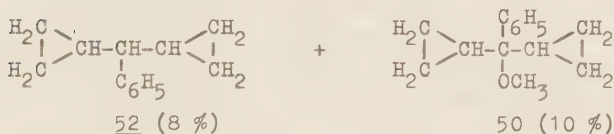
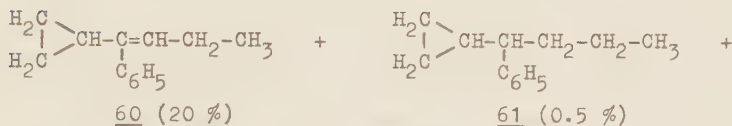
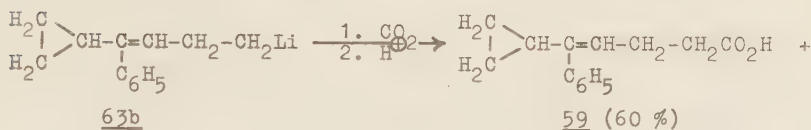
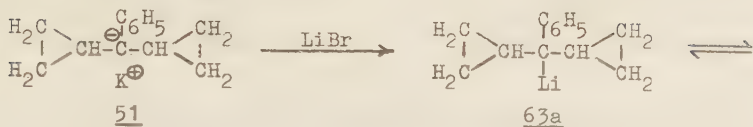
Die tiefrote Farbe des Dicyclopropylmethylkalium-Derivates 51 verschwand sofort bei Zugabe einer ätherischen Lösung

von Magnesiumbromid, und nach der Carboxylierung isolierte man 5-Phenyl-5-cyclopropyl-4-pentensäure (59) in 70 % Ausbeute. Die Neutralfraktion enthielt neben Ausgangsmaterial (50) und Dicyclopropylphenylmethan (52), die bereits vor Zugabe des Magnesiumbromids in der Lösung vorhanden waren, etwas 1-Phenyl-1-cyclopropyl-1-buten (60) und 1-Phenyl-1-cyclopropyl-n-butan (61), die bei der Hydrolyse unter Reduktion eines Teiles von 60 durch das überschüssige Kalium gebildet wurden. Vergleichssubstanzen für all diese Produkte wurden auf unabhängigem Wege aus der Grignardverbindung des umgelagerten Halogenids 62 synthetisiert:

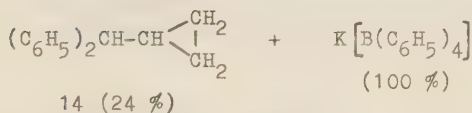
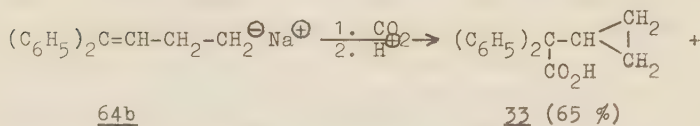
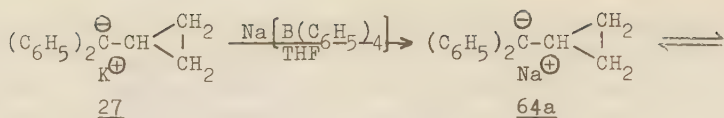


Die Tatsache, daß mit Kalium als Kation das Gleichgewicht ganz auf der Cyclopropylmethyl-Seite liegt, während die Grignardverbindung die Allylmethyl-Struktur bevorzugt, forderte natürlich dazu heraus, nach einem Metall zu suchen, welches die beiden Formen etwa gleich macht in ihrer Stabilität. Lithium, ein Metall mit einer Elektropositivität zwischen Kalium und Magnesium, wurde als nächstes Kation gewählt, aber wiederum lag das Gleichgewicht ganz auf der

Seite der offenkettigen Verbindung 63b:

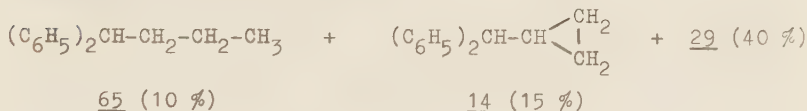
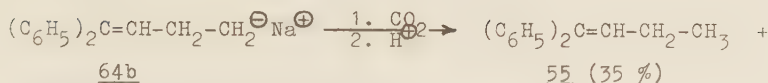
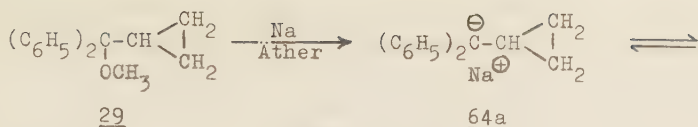


Ausführlicher wurden die Reaktionen des Diphenylcyclopropylmethylkaliums (27) studiert. Um zunächst das Kalium durch Natrium zu ersetzen, behandelte man die Kaliumverbindung 27 mit Kalignost (Natriumtetraphenylborat)³⁸⁾, das gegenüber den Natriumhalogeniden den großen Vorzug hat, in Tetrahydrofuran löslich zu sein und außerdem mit Kalium-Ionen einen fast unlöslichen Niederschlag bildet, nämlich Kaliumtetraphenylborat. So hatte man die Gewißheit, daß die Natriumverbindung 64 auch wirklich entstanden war. Dies war umso wichtiger zu wissen, als die Carboxylierung der tiefroten Reaktionsmischung zu den gleichen Produkten führte wie zuvor die der Kaliumverbindung 27: Keine offenkettigen Produkte konnten nachgewiesen werden! Dies gilt aber nur, wenn man innerhalb weniger Stunden aufarbeitet. Während die

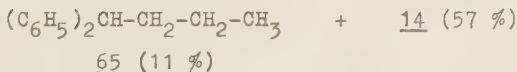
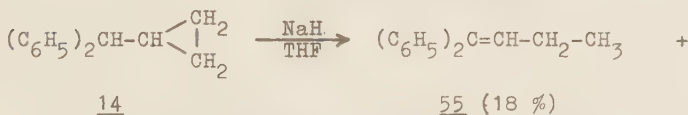


Kaliumverbindung 27 in Tetrahydrofuran wochenlang stabil war, konnten aus der Natriumverbindung 64 nach 63 Stdn. bei Raumtemperatur beachtliche Mengen an umgelagerten Produkten isoliert werden. Die Neutralfraktion der Carboxylierung enthielt 16 % 1,1-Diphenyl-1-buten (55) und 5 % 1,1-Diphenyl-n-butan (65), während die Ausbeute an Diphenylcyclopropylmethan (14) unverändert blieb (24 %). Das 1,1-Diphenyl-n-butan (65) wurde wieder wie oben durch Reduktion von 1,1-Diphenyl-1-buten (55) bei der Hydrolyse gebildet. Offensichtlich ist mit Natrium als Kation die Konzentration der offenkettigen Verbindung 64b im Gleichgewicht etwas höher als mit Kalium, so daß die Reaktion mit dem Solvens nachweisbar wird.

Im wesentlichen das gleiche Ergebnis erhielt man, als der Versuch unternommen wurde, das Diphenylcyclopropylmethylnatrium (64a) direkt aus Diphenylcyclopropylmethyl-methyläther (29) und Natrium in Diäthyläther darzustellen. Wie erwartet verlief die Reaktion nur sehr langsam: nach 65 Stdn. bei Raumtemperatur wurden noch 40 % des Ausgangsmaterials (29) zurückgewonnen, und nach der Carboxylierung der Reaktionsmischung erhielt man keine Säure. Die relativ hohe Ausbeute an den offenkettigen Kohlenwasserstoffen 55 und 65 dürfte

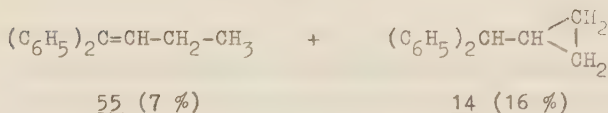
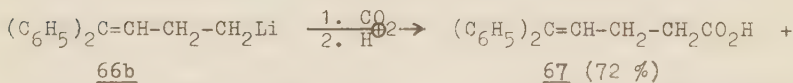
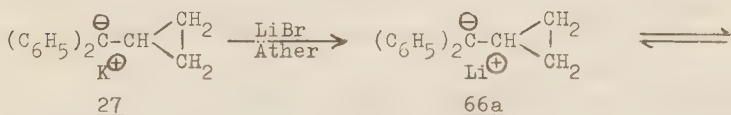


aber wieder auf die Reaktion der intermediär entstandenen, offenkettigen Natriumverbindung 64b mit Lösungsmittel zurückzuführen sein.



In einem Versuch, das Diphenylcyclopropylmethylnatrium (64a) aus Diphenylcyclopropylmethan (14) und Natriumhydrid in Tetrahydrofuran darzustellen, beobachtete man ebenfalls nur ein sehr langsames Fortschreiten der Reaktion. Nach 48 Stdn. bei Raumtemperatur und zusätzlich 6 Stdn. Rückfluß ergab die Carboxylierung nur eine Spur einer unbekannten Säure. Viel Ausgangsmaterial (57 %) wurde zurückerhalten, und die Hauptreaktionsprodukte waren wiederum die offenkettigen Kohlenwasserstoffe 55 und 65. Auch dieses Ergebnis zeigt, daß Diphenylcyclopropylmethylnatrium (64a) über längere Zeit mit dem Lösungsmittel reagiert.

Obwohl also ein deutlicher Unterschied besteht zwischen den Kalium- und den Natrium-Derivaten des Diphenylcyclopropylmethyl-Anions, so konnte auch mit Natrium als Kation die offenkettige Form nur indirekt im Gleichgewicht nachgewiesen werden - durch ihre irreversible Reaktion mit dem Solvens. Sowohl mit Natrium als auch mit Kalium als Kation scheint das Gleichgewicht ganz auf der Seite der Cyclopropylmethyl-Verbindung zu liegen. Der Ersatz des Kaliums im Dicyclopropylphenylmethylkalium (51) durch Lithium führte zwar zur vollständigen Umlagerung, doch konnte man erwarten, daß Diphenylcyclopropylmethyllithium (66a) stabiler ist als Dicyclopropylphenylmethyllithium (63a), so daß Hoffnung bestand, es im Gleichgewicht mit seinem offenkettigen Umlagerungsprodukt 66b nachweisen zu können:



Bei Zugabe von Lithiumbromid zu Diphenylcyclopropylmethylkalium (27) in Äther verschwand jedoch die tiefrote Farbe, und nach der Carboxylierung erhielt man reine γ,γ -Diphenylallylessigsäure (67) in 72 % Ausbeute. Nicht einmal Spuren von Cyclopropanprotonen konnten kernresonanzspektroskopisch nachgewiesen werden. Daß das Diphenylcyclopropylmethan (14) wiederum nicht aus der lithiumorganischen Verbindung 66a hervorging, sondern schon zuvor bei der Darstellung der Kaliumverbindung 27 entstanden war, konnte durch

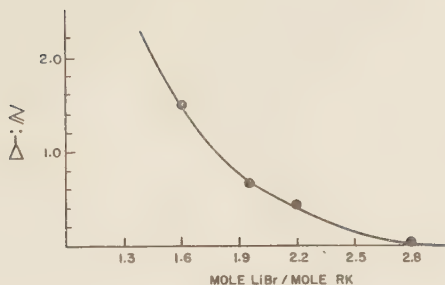


Abb. 6. Verhältnis von Cyclopropylmethyl- zu Allylmethyl-Produkten als Funktion der zur Kaliumverbindung 27 zugesetzten Mole Lithiumbromid.

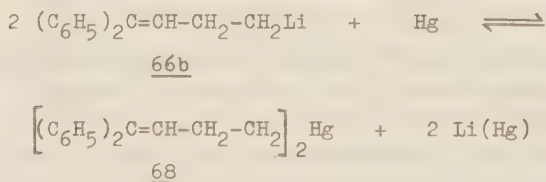
Deuterolyse eines Ansatzes nachgewiesen werden: Deuterium wurde ausschließlich in der 4-Stellung des 1,1-Diphenyl-1-butens (55) gefunden, nicht im Cyclopropanderivat 14!

Für die vollständige Überführung der Kaliumverbindung 27 in die Lithiumverbindung 66 ist übrigens ein mehr als zweifacher Lithiumbromid-Überschuß notwendig; vermutlich reagiert das erste Mol Lithiumbromid mit dem bei der Ziegler'schen Ätherspaltung entstandenen Kaliummetholat zu unlöslichem Kaliumbromid, so daß erst das zweite Mol für die Reaktion mit der Kaliumverbindung 27 zur Verfügung steht; ein Teil des Lithiumbromids wird dann auch mit dem Überschuß an Natrium-Kalium-Legierung reagieren:



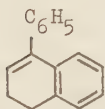
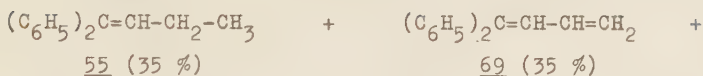
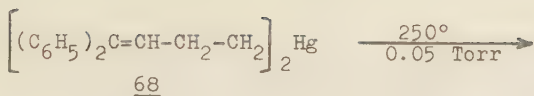
Mit weniger als 2.8 Molen Lithiumbromid erhielt man daher Gemische aus cyclischen und offenkettigen Produkten, deren Verhältnis sich mit steigendem Lithiumbromidzusatz zugunsten der offenkettigen Produkte verschob (Abb. 6). So lieferte die Carboxylierung nach Zugabe von 1.6 Molen Lithiumbromid noch 35 % Diphenylcyclopropylelessigsäure (33) und nur 25 % γ,γ -Diphenylallylessigsäure (67).

Bei dem Versuch, die überschüssige Natrium-Kalium-Legierung vor Zugabe des Lithiumbromids durch Rühren mit metallischem Quecksilber zu entfernen, erhielt man anstelle von γ,γ -Diphenylallylmethylithium (66b) überraschenderweise die entsprechende Quecksilberverbindung 68. Diese Reaktion ist gerade die Umkehrung der altbekannten Darstellungsmethode für salzfreie lithiumorganische Verbindungen ausgehend von Quecksilberverbindungen und metallischem Lithium. Offensichtlich verschiebt die exotherme Bildung von Lithiumamalgam das Gleichgewicht nach rechts:



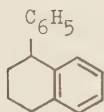
Dies wurde bestätigt durch die Umsetzung von n-Butyllithium mit metallischem Quecksilber in Diäthyläther: Bereits nach zweistündigem Rühren bei 0° war Di-n-butylquecksilber in über 90 % Ausbeute entstanden³⁹⁾. In ähnlicher Weise wurde Diphenylquecksilber aus Phenyllithium und metallischem Quecksilber bereitet.

Die Quecksilberverbindung 68 zersetzte sich, als man versuchte, sie unter vermindertem Druck zu destillieren: man erhielt elementares Quecksilber und ein 1 : 1 - Gemisch bestehend aus 1,1-Diphenyl-1-buten (55) und einer Verbindung, bei der es sich nach dem Kernresonanzspektrum wahrscheinlich



57 (28 %)

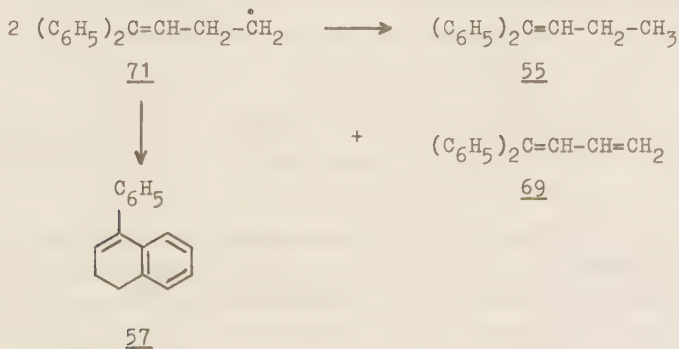
+



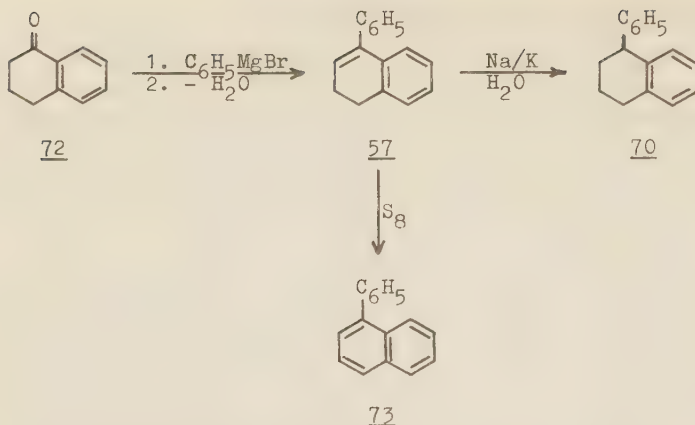
70 (2 %)

+ Hg

um 1,1-Diphenyl-1,3-butadien (69) handelte. Diese Reaktionsprodukte zusammen mit einem dritten, 1-Phenyl-3,4-dihydronaphthalin (57), sprechen für einen Radikalmechanismus, wobei die primär entstehenden γ,γ -Diphenylallylmethyl-Radikale (71) entweder disproportionieren oder den Ring schließen zu 57:

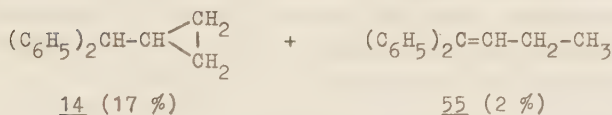
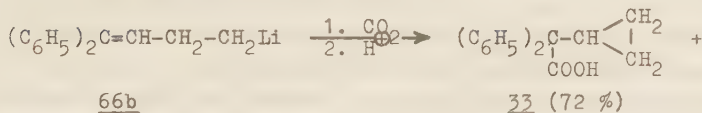
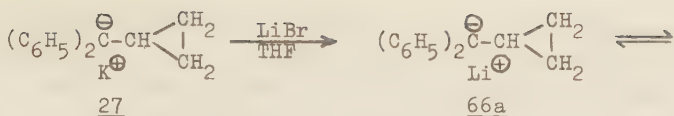


Die Naphthalin-Derivate 57, 70 und 73 wurden auf unabhängigem Weg synthetisiert und zwar ausgehend vom α -Tetralon(72):

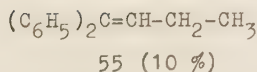
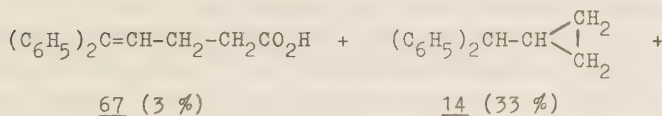
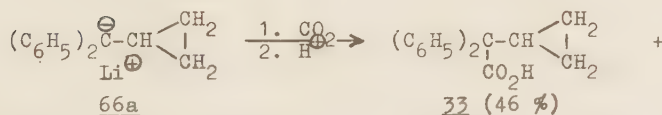
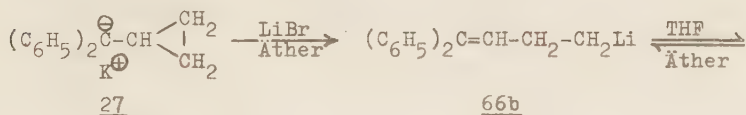


Aus den bisherigen Ergebnissen geht klar hervor, daß das Diphenylcyclopropylmethyl-Anion mit Kalium oder Natrium als Kation weitgehend cyclisch vorliegt, während das Gleichgewicht mit Lithium oder Magnesium als Kation ganz zugunsten der offenkettigen Allylmethyl-Verbindung verschoben ist. Die Frage war nun, wie man das Gleichgewicht mehr in die Mitte verschieben könnte. Da es kein Alkalimetall gibt, das in seiner Elektropositivität zwischen Lithium und Natrium liegt, blieb man beim Lithium und erhöhte die Polarität des Lösungsmittels; dies hat ja denselben Effekt wie die Erhöhung der Elektropositivität des Metalls.

Die Darstellung der lithiumorganischen Verbindung 66 in Tetrahydrofuran nach dem gleichen Verfahren, das mit Diäthyläther als Lösungsmittel angewendet wurde, ergab - im Gegensatz zu damals - keine Farbänderung, und die Carboxylierung der tiefroten Reaktionsmischung lieferte Diphenylcyclopropylelessigsäure (33) in 72 % Ausbeute. Nur 2 % des umgelagerten Kohlenwasserstoffs 55 konnten in der Neutralphase nachgewiesen werden. Im wesentlichen das gleiche Ergebnis erhielt man in einem 1 : 1 - Gemisch aus Tetrahydrofuran und Diäthyläther als Lösungsmittel. Wiederum konnte keine umgelagerte Säure nachgewiesen werden, doch fand man

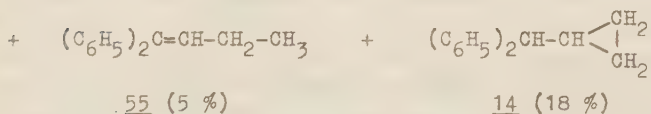
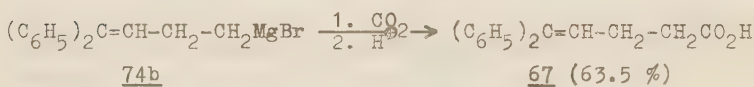
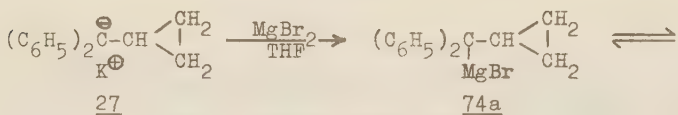


diesmal etwa 7 % 1,1-Diphenyl-1-buten (55) in der Kohlenwasserstoff-Fraktion.



Stellte man zuerst die farblose, offenkettige Lithiumverbindung 66b in Diäthyläther dar und setzte dann Tetrahydrofuran zu, so trat sofort wieder die tiefrote Farbe

des cyclischen Anions 66a auf, und die Aufarbeitung lieferte ein Gemisch cyclischer und offenkettiger Produkte, in dem die cyclischen stark überwogen. Hier wurde erstmals eine retro-Cyclopropylmethyl-Allylmethyl-Umlagerung erreicht - einfach durch Wechsel des Solvens. Offensichtlich liegt das Gleichgewicht 66a $\rightleftharpoons$ 66b in Äther-Tetrahydrofuran (2 : 1) zu mehr als 90 % auf der Seite des cyclischen Anions 66a. Der relativ hohe Prozentsatz an offenkettigem Kohlenwasserstoff 55 ist höchstwahrscheinlich auf die Reaktion der aliphatischen lithiumorganischen Verbindung 66b mit dem Lösungsmittel, insbesondere mit Tetrahydrofuran, zurückzuführen.

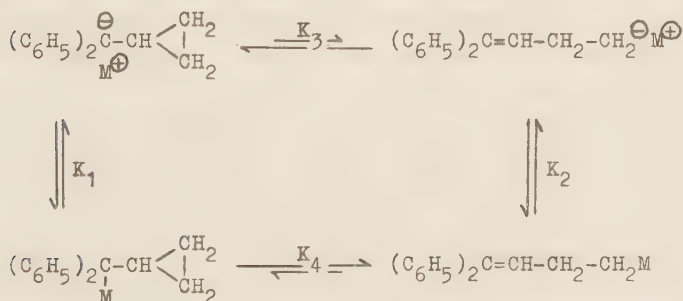


Nach Zugabe von Magnesiumbromid zum Diphenylcyclopropylmethylkalium (27) erhielt man aber selbst in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel bei der Carboxylierung ausschließlich offenkettige Säure 67. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit Untersuchungen an der gleichen Grignardverbindung 74, dargestellt aus γ,γ -Diphenylallylmethylbromid 11 (vgl. Kap. II.).

Eine Erklärung für die Verschiebung des Gleichgewichtes - mal in die eine dann in die andere Richtung - ist darin zu suchen, daß bei weitgehend kovalentem Charakter der Metall-Kohlenstoff-Bindung die spannungsfreie offenkettige Verbindung die stabilere ist. Erhöht man nun aber die Elektroposi-

tivität des Metalls oder die Polarität des Lösungsmittels, so tritt mit der Ionisation gleichzeitig Umlagerung ein; denn nur im Ion vermag der mit der Delokalisierung der negativen Ladung verbundene Energiegewinn die Ringspannung des Cyclopropanringes zu kompensieren.

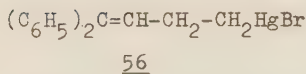
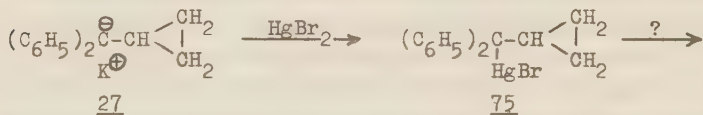
Diese Ergebnisse sind nun von allgemeiner Bedeutung, weil sie zeigen, daß die offenkettige Lithiumverbindung wirklich kovalent gebaut ist, während die cyclische Verbindung weitgehend, wenn nicht gar ganz ionisch vorliegt. Die Thermodynamik dieser Vorgänge wäre sehr interessant, doch machen eine ganze Reihe unbekannter Größen die genaue Analyse fast unmöglich. Stark vereinfacht haben wir es bei diesen Prozessen hauptsächlich mit vier Gleichgewichtskonstanten zu tun:



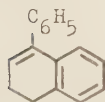
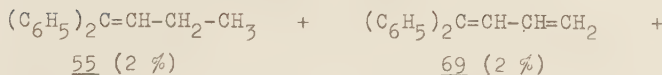
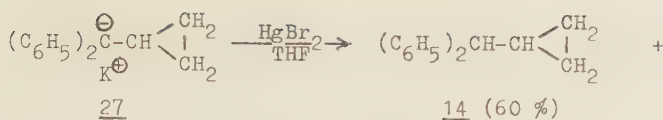
Aus Verbrennungswärmen ähnlicher Verbindungen kann man abschätzen, daß K_4 sehr groß sein muß, da die kovalent gebaute, offenkettige Verbindung energetisch um 4 bis 7 kcal pro Mol bevorzugt sein dürfte. Großes K bedeutet ja, daß das Gleichgewicht weitestgehend auf der rechten Seite liegt. Die Ergebnisse mit der Natrium- und Kaliumverbindung zeigen, daß K_3 dagegen sehr klein sein muß, insbesondere wenn die offenkettigen natrium- und kaliumorganischen Verbindungen hauptsächlich in der kovalenten Form vorliegen. K_1 ist natürlich stark vom Metall und vom Lösungsmittel abhängig. Ist

die Kohlenstoff-Metall-Bindung schwach und die Solvatationsenergie entsprechend groß, dann tritt Ionisation ein unterstützt von der Delokalisierungsenergie, zu der wahrscheinlich auch der Cyclopropanring etwas beiträgt. K_2 wird stets kleiner sein als K_1 , nicht nur weil die sterische Hinderung in der kovalenten, offenkettigen Form kleiner sein dürfte als in der cyclischen, sondern weil auch keine Mesomeriestabilisierung des freien Elektronenpaares am primären Kohlenstoffatom des offenkettigen Anions möglich ist. Der genaue Mechanismus, über den die Umlagerung im einzelnen verläuft, ist nicht bekannt, doch wird sich das Gleichgewicht sicherlich über K_3 besser einstellen können als über K_4 . In Wirklichkeit sind natürlich noch mehr Gleichgewichte hintereinandergeschaltet; so können die ionisierten Verbindungen verschiedene Arten von Ionenpaare bilden und die kovalenten Verbindungen werden sich zu höheren Aggregaten assoziieren. Schon aus diesem Grunde würde die genaue Analyse der thermodynamischen Zusammenhänge ziemlich kompliziert.

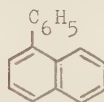
Schließlich interessierte noch die Umsetzung von Diphenylcyclopropylmethylkalium (27) mit Quecksilber-(II)-bromid, die einen völlig unerwarteten Verlauf nahm. Falls die Reaktion thermodynamisch kontrolliert ist, sollte die kovalente, offenkettige Quecksilberverbindung 56 entstehen, ist sie aber kinetisch kontrolliert, so könnte ebenso gut die cyclische Verbindung 75 gebildet werden:



Doch keine der erwarteten Verbindungen wurde erhalten. Bei Zugabe einer Lösung von Quecksilber-(II)-bromid in Tetra-

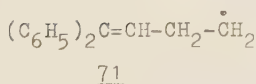
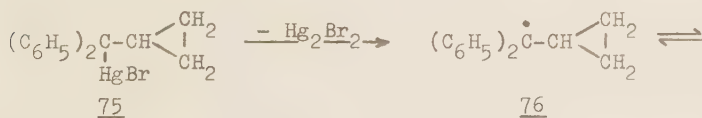


57 (15 %)



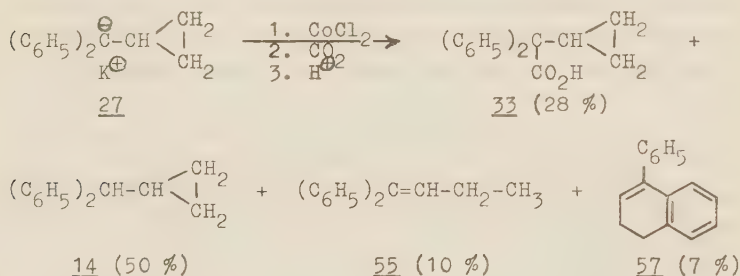
73 (2 %)

hydrofuran zu Diphenylcyclopropylmethylkalium (27) in demselben Lösungsmittel schlug die tiefrote Farbe in schwarz um, und es bildete sich ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, deren Entstehung nur durch das intermediäre Auftreten von Radikalen erklärt werden konnte. Das Hauptprodukt war Diphenylcyclopropylmethan (14); offensichtlich hatte sich die Quecksilberverbindung 75 spontan zersetzt unter Bildung von Diphenylcyclopropylmethyl-Radikalen (76), die entweder direkt mit dem Lösungsmittel zu 14 reagieren oder erst zu γ,γ -Diphenylallylmethyl-Radikalen (71) umlagern und dann unter Disproportionierung oder Ringschluß zu den gleichen Endprodukten führen, die oben bei der thermischen Zersetzung von Bis-(γ,γ -diphenylallylmethyl)-quecksilber (68) erhalten wurden (vgl. Seite 39)⁴⁰:



Man könnte einwenden, daß die Bildung von Radikalen durch Quecksilber-(I)-bromid veranlaßt wurde, das sich aus dem Quecksilber-(II)-bromid und dem Natrium-Kalium-Überschuß gebildet haben könnte. Das gleiche Ergebnis wurde jedoch erhalten, als man den Überschuß an Natrium-Kalium-Legierung durch Rühren mit metallischem Quecksilber zerstörte, die Quecksilberphase entfernte und dann erst die tiefrote metallorganische Lösung in die Quecksilber-(II)-bromid-Lösung eintrug.

Einen zusätzlichen Hinweis auf den Charakter dieser Reaktionen ergab die Einwirkung von Cobalt-(II)-chlorid, einem bekannten Initiator für Radikalreaktionen, auf Diphenylcyclopropylmethylkalium (27):



Die Umsetzung erfolgte sehr viel langsamer als mit Quecksilber-(II)-bromid und war selbst nach 2 Stdn. nicht zuende. Das restliche Ausgangsmaterial 27 wurde daher durch Carboxylierung entfernt. Die Neutralprodukte waren aber dann im wesentlichen die gleichen wie die bei der Reaktion mit Quecksilber-(II)-bromid. Der einzige Unterschied war die Abwesenheit von 1,1-Diphenyl-1,3-butadien (69), vermutlich aufgrund der langen Reaktionszeit, da diese Verbindung - insbesondere in Anwesenheit der kaliumorganischen Verbindung 27 - sehr zur Polymerisation neigen dürfte.

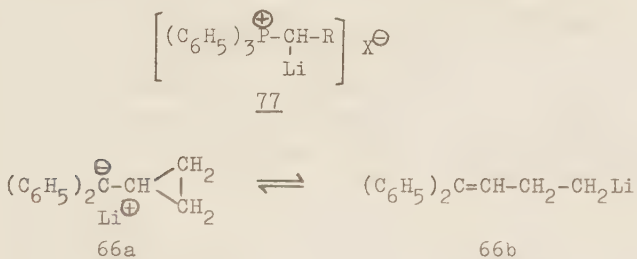
Die postulierte Unbeständigkeit der quecksilberorganischen Verbindung 75 steht auch im Einklang mit dem Befund,

daß die entsprechenden Kalium- und Lithiumverbindungen 27 und 66a von metallischem Quecksilber nicht angegriffen werden, während das offenkettige γ,γ -Diphenylallylmethyl-lithium 66b mit Quecksilber reagiert unter Bildung der stabilen Di-alkylquecksilberverbindung 68 (vgl. Seite 39). Schon im Dibenzylquecksilber wird die Kohlenstoff-Quecksilber-Bindung relativ leicht homolytisch gespalten, so daß es bei mäßigen Temperaturen als Initiator für Polymerisationen verwendet werden kann⁴¹⁾.

Eine Zusammenstellung der wichtigsten Reaktionen, die mit den Diphenylcyclopropylmethyl- und γ,γ -Diphenylallylmethyl-Metallverbindungen durchgeführt wurden, findet sich in Abb. 7.

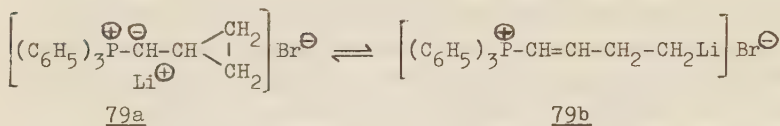
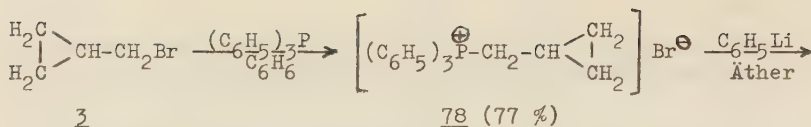
V. Cyclopropylmethylen-triphenylphosphoran - durch Phosphor stabilisierte Cyclopropylmethyl-Anionen

Die auf dem üblichen Wege aus Phosphoniumsalzen und Phenyllithium dargestellten salzhaltigen Wittig-Reagentien unterscheiden sich in ihren Eigenschaften bekanntlich sehr deutlich von den lithiumsalz-freien Yliden⁴²⁾; sie werden daher oft als metallierte Phosphoniumsalze 77 formuliert⁴³⁾. Ob tatsächlich eine partielle kovalente Bindung des Lithiums an das Ylid vorliegt, ist jedoch noch ungeklärt.

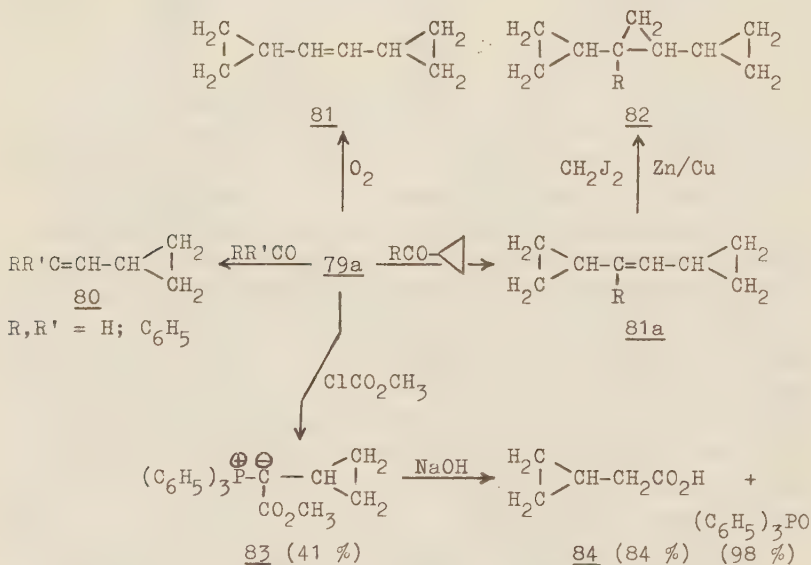


Mit dem Ziel, eine Aussage über den Charakter der Lithium-Kohlenstoff-Bindung in diesen Yliden machen zu können, sollte die Verbindung 77 mit R = Cyclopropyl bereitet werden. Nach den Erfahrungen mit dem System 66a $\rightleftharpoons$ 66b, das bei kovalenter Lithium-Kohlenstoff-Bindung (in Diäthyläther) offenkettig vorliegt, bei weitgehend ionischer Bindung (in Tetrahydrofuran) dagegen als Cyclopropylmethyl-Anion 66a (vgl. Kapitel IV), war zu erwarten, daß 79a in Äther nur dann stabil sein kann, wenn die Lithium-Kohlenstoff-Bindung stärker ionisiert ist als in 66a, andernfalls sollte Umlagerung zu 79b eintreten. Denn nur bei weitgehend ionischer Bindung des Lithiums kann man erwarten, daß der mit der Ylid-Ylen-Mesomerie verbundene Energiegewinn die Ringspannung kompensiert.

Das aus Triphenylphosphin und Cyclopropylmethylbromid (3) durch zehntätiges Kochen in Benzol zugängliche Cyclopropylmethyl-triphenylphosphonium-bromid (78) reagierte



mit ätherischem Phenyllithium oder Butyllithium zum gelb-roten Ylid 79a, das bei der Wittig-Reaktion⁴⁴⁾ mit Carbonylverbindungen schon bei Raumtemperatur Cyclopropyläthylen-Derivate 80 lieferte (siehe Tabelle). Die Olefine 80 sind auf dem üblichen Weg - aus Aldehyden oder Ketonen und Cyclopropylmethylmagnesiumhalogeniden - nicht zugänglich, da diese Grignardverbindungen schon bei der Darstellung umlagern.



Hergestellte Cyclopropyläthylen-Derivate 80:

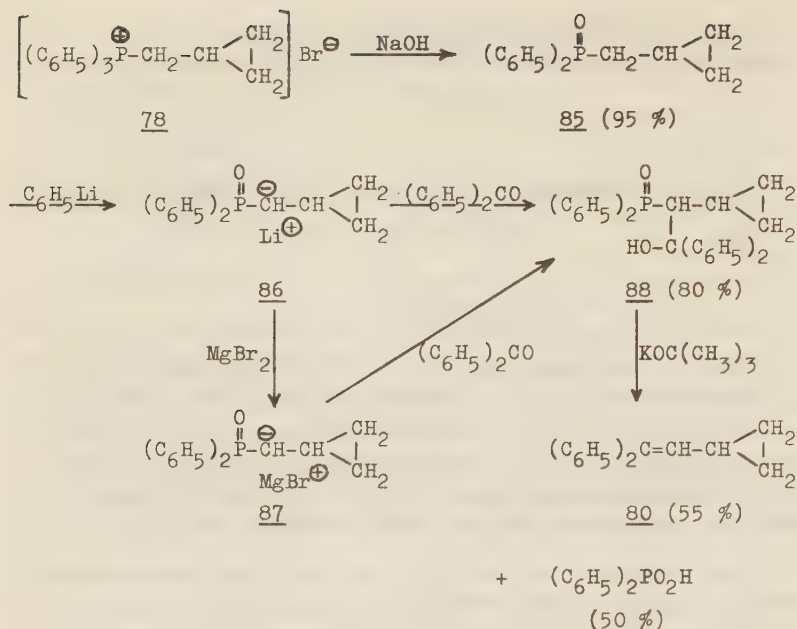
R	R'	Ausb. ^{a)} (%)	Sdp. (°C/Torr)
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	67	95/0.01
C ₆ H ₅	Cyclopropyl	86	65/0.01
C ₆ H ₅	H	90	99/13

a) Reinausbeute an 80; Reaktionszeit jeweils 12 Stdn. in Äther bei Raumtemperatur.

Bei der Autoxydation⁴⁵⁾ von Cyclopropylmethylen-triphenylphosphoran (79a) oder bei dessen Umsetzung mit Cyclopropylketonen in Äther bei Raumtemperatur entstand 1,2-Dicyclopropyläthylen (81) bzw. dessen Derivate 81a, die mit Hilfe der Simmons-Smith-Reaktion⁴⁶⁾ in Tercyclopropane (82) übergeführt werden konnten.

Die Umsetzung des Ylids 79a mit Chlorameisensäure-methylester in Äther führte unter Umylidierung⁴⁷⁾ zum gelben Cyclopropyl-methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran (83), das beim Verseifen in Cyclopropylelessigsäure (84) und Triphenylphosphinoxid überging. Eine Ringöffnung zu 79b wurde in keinem Fall beobachtet, d.h. die Lithium-Kohlenstoff-Bindung in 79a muß weitgehend ionisiert sein.

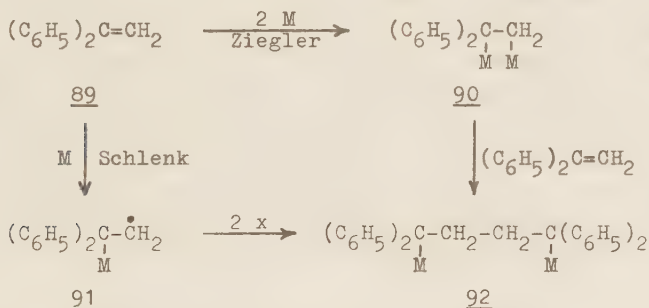
Aus dem Phosphoniumsalz 78 entstand beim Kochen mit 2 N Natronlauge das Cyclopropylmethyl-diphenyl-phosphinoxid (85) in 95 % Ausbeute. Das daraus bei der Umsetzung mit Phenyllithium in Äther erhältliche Cyclopropylmethyl-Anion 86 ist ebenfalls stabil und lagert sich interessanterweise auch dann nicht um, wenn man das Lithium durch Magnesium ersetzt. Das System 66a⇌66b lag ja mit Magnesium als Kation selbst in Hexamethylphosphorsäuretriamid offenkettig, d.h. kovalent vor (vgl. Kapitel II). Die Verbindung 87 ist somit die erste stabile Cyclopropylmethyl-Grignardverbindung.



Aus dem metallierten Phosphinoxid 86 erhielt man mit Benzophenon das Carbinol 88, das beim Kochen mit Kalium-tert.-butanolat in Benzol⁴⁸⁾ 1,1-Diphenyl-2-cyclopropyl-äthylen (80; R = R' = C₆H₅) und Diphenylphosphinsäure lieferte. Das Phosphinoxid 85 kann auch direkt durch Kochen mit Kalium-tert.-butanolat und Benzophenon in Cyclohexan in das Olefin 80 übergeführt werden⁴⁸⁾; die Ausbeuten sind jedoch schlechter.

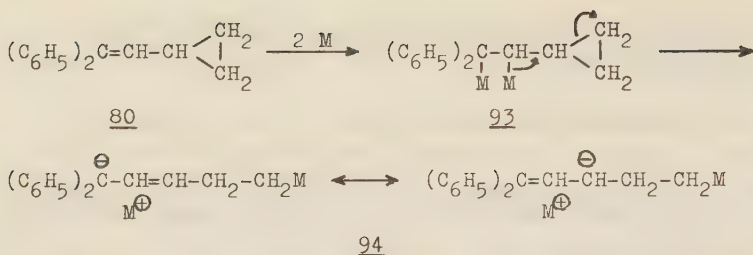
VI. Addition von Alkalimetallen an 1,1-Diphenyl-2-cyclopropyläthylen

Die Umsetzung von asymmetrischem Diphenyläthylen (89) mit Alkalimetallen führt unter Dimerisierung zu dem 2 : 2 - Addukt 92. Der Mechanismus dieser Reaktion war in den 30-er Jahren Gegenstand einer heftigen Kontroverse zwischen W. Schlenk und K. Ziegler: Während der Entdecker dieser Reaktion, Schlenk⁴⁹⁾, den Angriff von nur einem Atom Metall annahm und die Dimerisierung des dabei entstehenden Radikals 91 zum Endprodukt 92 postulierte, forderte Ziegler⁵⁰⁾ die gleichzeitige Addition von zwei Atomen Metall an eine Molekel Olefin zu dem 2 : 1 - Addukt 90, das sich dann an ein zweites Molekül unverbrauchtes Diphenyläthylen (89) addieren sollte:

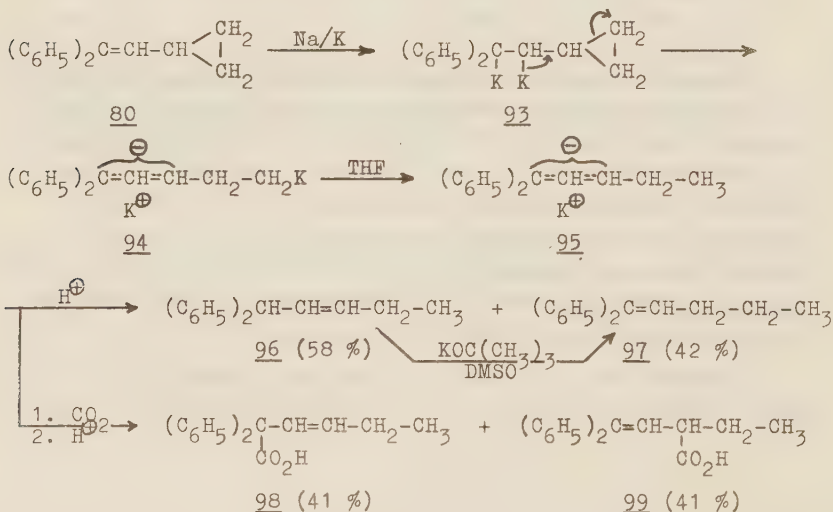


Während keiner der beiden Mechanismen streng zu beweisen war, da monomere Zwischenverbindungen nicht gefaßt werden konnten, neigte man doch allgemein dazu, den bestechenden Argumenten Karl Zieglers mehr Glauben zu schenken⁵¹⁾. Der kürzlich publizierte Nachweis des Radikal-Anions 91 (M = K) mit Hilfe der Elektronenspinresonanz, der allerdings nur in extrem verdünnten Lösungen (< 10⁻³ Mol/Lt.) und in Cyclohexan als Lösungsmittel gelang⁵²⁾, läßt dagegen den Schlenkschen Mechanismus wieder attraktiver erscheinen.

Nachdem das 1,1-Diphenyl-2-cyclopropyläthylen (80) so bequem zugänglich gemacht war (vgl. Kapitel V), lag es nahe,

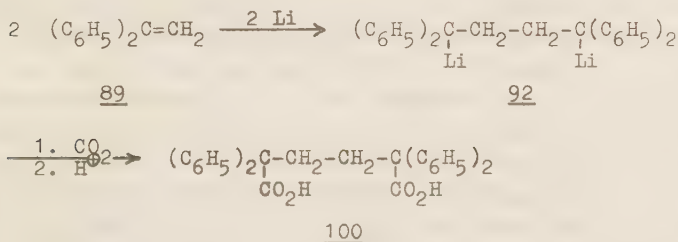


einmal diese Verbindung mit Alkalimetallen umzusetzen. Man konnte erwarten, daß falls das der Zieglerischen Zwischenverbindung 90 entsprechende 2 : 1 - Addukt 93 wirklich gebildet wird, die Öffnung des Cyclopropanringes der Addition an eine zweite Molekel Ausgangsverbindung zuvor kommen und so die Isolierung eines monomeren Produktes 94 möglich werden könnte. Denn wenn die beiden benachbarten negativen Zentren in 93 durch die Umlagerung des Cyclopropylmethyl-Teiles erst einmal getrennt sind, so sollte die Tendenz zur Addition stark herabgemindert sein. Nach K. Ziegler⁵⁰⁾ ist ja gerade die unmittelbare Nachbarschaft der beiden negativen Ladungen in 90 für die rasche Reaktion mit noch vorhandenem Ausgangsmaterial verantwortlich. Diese Überlegungen haben sich auch bestätigt:

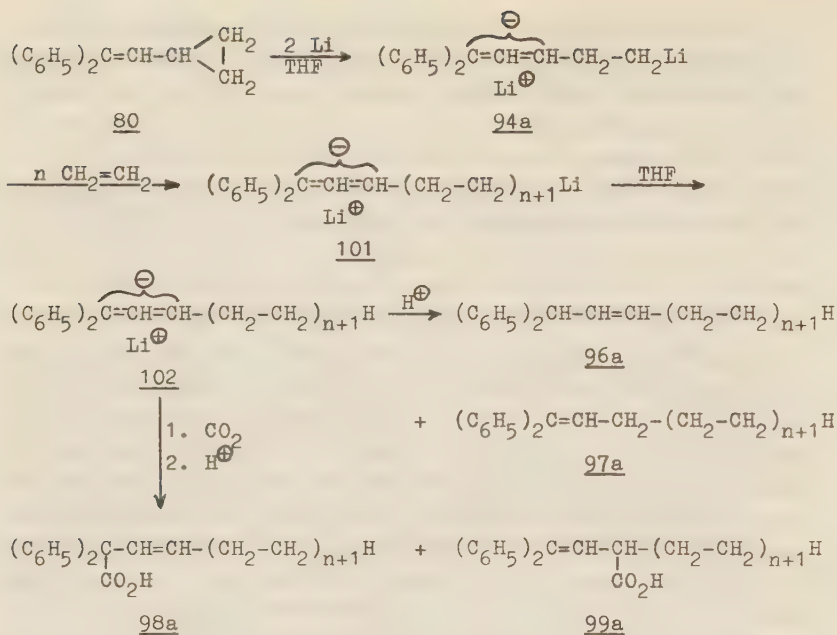


1,1-Diphenyl-2-cyclopropyläthylen (80) reagierte schon bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran unter Wärmeentwicklung mit Natrium-Kalium-Legierung, und als man die tiefrote Reaktionslösung nach 2 Stdn. hydrolysierte erhielt man in quantitativer Ausbeute ein Gemisch aus trans-1,1-Diphenyl-2-penten (96) und 1,1-Diphenyl-1-penten (97) im Verhältnis 3 : 2. Mit Kalium-tert.-butanolat als Katalysator ließ sich das 2-Penten 96 in Dimethylsulfoxid quantitativ in das 1-Penten 97 umlagern; dieses wiederum war mit einem aus Benzophenon und n-Butyllithium bereiteten Vergleichspräparat identisch.

Daß diese Kohlenwasserstoffe nicht aus dem Dianion 94 hervorgegangen sein konnten, sondern aus dem Monoanion 95, konnte bei der Carboxylierung eines Ansatzes gezeigt werden, die in 82-proz. Ausbeute zu einem 1 : 1 - Gemisch der beiden Monocarbonsäuren 98 und 99 führte. Das Primär-Addukt 93 hatte somit nach der Umlagerung in 94 mit seiner aliphatischen Kohlenstoff-Kalium-Bindung - erwartungsgemäß - das Lösungsmittel angegriffen, wobei das in Tetrahydrofuran stabile - resonanzstabilisierte Anion 95 zurückblieb. Kaliumalkyle lassen sich bekanntlich nicht in ätherischen Solventien darstellen, da sie sofort mit dem Lösungsmittel reagieren.



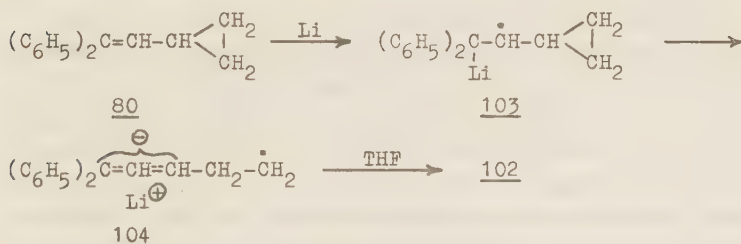
Es sollte daher versucht werden, diese Reaktionen mit Lithium-Metall anstelle von Natrium-Kalium-Legierung durchzuführen. Asymmetrisches Diphenyläthylen (89) lieferte tatsächlich mit Lithium in Tetrahydrofuran nach der Carboxylierung 1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,4-dicarbonsäure (100) in 76 % Ausbeute. Die Übertragung dieser Reaktion auf 1,1-



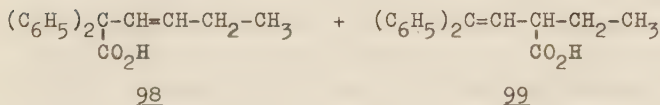
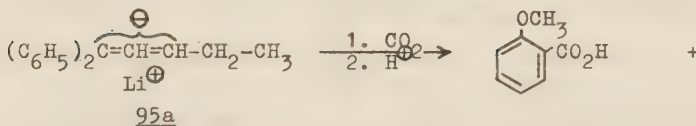
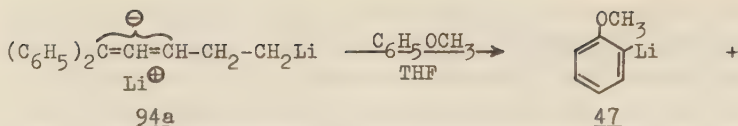
Diphenyl-2-cyclopropyläthylen (80) führte nach der Carboxylierung aber wiederum nur zu Monocarbonsäuren. Überraschenderweise waren den beiden Säuren 98 (98a; $n = 0$) und 99 (99a; $n = 0$) diesmal noch höhere homologe Säuren 98a und 99a ($n = 1; 2; 3; \dots$) beigemischt, die sich im Massenspektrum jeweils um eine Äthyleneinheit unterschieden. Nach dem Verestern mit Diazomethan waren die höheren Homologen bis $n = 2$ auch gaschromatographisch nachweisbar, nahmen aber mit steigendem n an Konzentration rapide ab. Das Verhältnis 98a : 99a war wiederum ca. 1 : 1. Offensichtlich hatte auch die lithiumorganische Verbindung 94a das Lösungsmittel zersetzt; im Gegensatz zur Kaliumverbindung 94 hatte sich aber nun das dabei entstehende Äthylen teilweise in die aliphatische Lithium-Kohlenstoff-Bindung des unverbrauchten Dianions 94a eingeschoben unter Auslösung einer carbanionisch initiierten Polymerisation, die zu den metallorganischen Verbindungen 101 ($n = 1; 2; 3; \dots$) führte. Auch nach der Hydrolyse waren den

Kohlenwasserstoffen 96 (96a; $n = 0$) und 97 (97a; $n = 0$) die höheren Homologen 96a und 97a ($n = 1; 2; 3 \dots$) beigemischt. Das Fehlen dieser Homologen bei der Verwendung von Kalium anstelle von Lithium zeigt, daß die Reaktion der kaliumorganischen Verbindung 94 mit dem Lösungsmittel offenbar sehr viel rascher erfolgt als die Addition an Äthylen.

Daß aliphatische lithiumorganische Verbindungen prinzipiell unter Äthylenaddition mit Tetrahydrofuran reagieren können, konnte gezeigt werden, als man dieses Lösungsmittel mit Butyllithium zersetzte und höhere n -Paraffine mit ausschließlich gerader Kohlenstoffzahl erhielt. Die Anlagerung von Isopropyllithium und tert.-Butyllithium an Äthylen ist bekannt⁵³), kommt aber nach der Addition von einer Äthylen-Molekel zum Stillstand, da primäre lithiumorganische Verbindungen unter den beschriebenen Bedingungen (-60°) offenbar nicht zur weiteren Addition fähig sind.

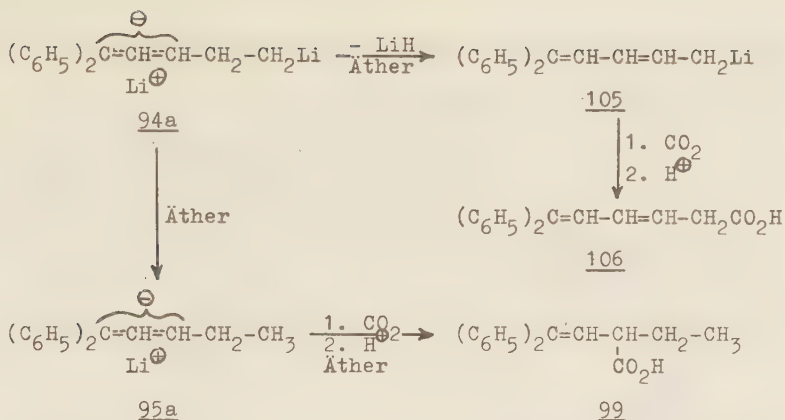


Man könnte einwenden, daß die bei der Reaktion von 1,1-Diphenyl-2-cyclopropyläthylen (80) mit Lithium (bzw. Kalium) erhaltenen Produkte auch über ein - der Schlenkschen Zwischenverbindung 91 entsprechendes - Radikal-Anion 103 bzw. 104 entstanden sein könnten, obwohl von vornherein nicht einzusehen ist, weshalb sich das Radikal-Anion 91 dimerisieren sollte, 104 jedoch nicht. Falls das Anion 102 tatsächlich aus 104 durch Abspaltung eines Wasserstoffradikals aus dem Lösungsmittel hervorgehen würde, so dürfte aber nur die Hälfte des eingesetzten Lithiums verbraucht werden, was nicht der Fall war.



Schließlich gelang auch der direkte Nachweis des primär gebildeten Dianions 94a. Dazu wurde die Umsetzung in Anwesenheit von Anisol durchgeführt, wodurch die Reaktion mit dem Lösungsmittel vollständig zurückgedrängt werden konnte. Unter Metallierung des Anisols zum stabilen o-Methoxyphenyllithium (47) ging das Dianion 94a dabei in definierter Weise in das resonanzstabilisierte Anion 95a über, und bei der Carboxylierung erhielt man neben den Säuren 98 und 99 die bekannte o-Methoxybenzoesäure. Erwartungsgemäß traten die höheren homologen Säuren 98a und 99a bei diesem Ansatz nicht auf. Die Spaltung des Anisols durch Lithium, die ebenfalls zu o-Methoxyphenyllithium (47) führt (vgl. Kapitel III, Seite 26) findet unter diesen Bedingungen nicht statt, wie das nur in Spuren isolierte Phenol beweist.

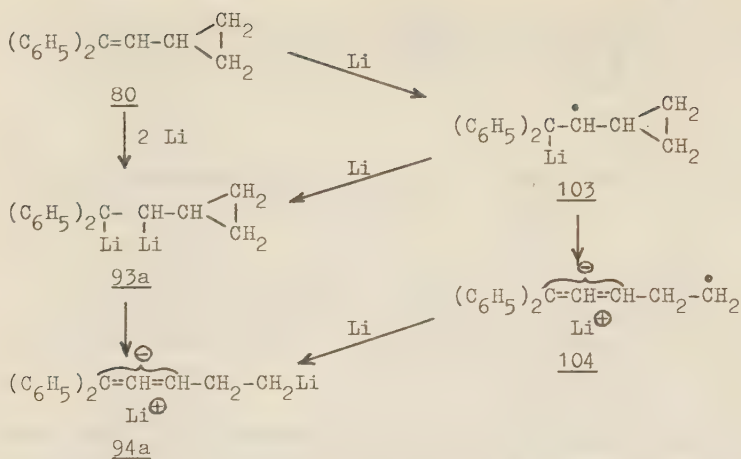
Zuletzt sollte versucht werden, die Reaktion in Diäthyläther anstelle von Tetrahydrofuran durchzuführen, um in Abwesenheit von Anisol unmittelbar zu dem Dianion 94a zu kommen, für das man in Diäthyläther eine gewisse Stabilität erwarten konnte. Wiederum erhielt man nach der Carboxylierung aber keine Dicarbonsäuren, sondern ausschließlich zwei Monocarbonsäuren. Neben der 1,1-Diphenyl-1-penten-3-carbonsäure (99), die merkwürdigerweise hier frei war von der isomeren



Säure 98, entstand als Hauptprodukt erstmalig eine neue Säure, bei der es sich nach den spektroskopischen Befunden nur um 1,1-Diphenyl-1,3-pentadien-5-carbonsäure (106) handeln konnte. Offenbar ist die Lebensdauer des Dianions 94a in Äther doch so groß, daß mit der Lösungsmittelreaktion die Abspaltung von Lithiumhydrid zum mesomeriestabilisierten Anion 105 konkurrieren kann. Obwohl man für das Anion 105 mesomere Formen mit der negativen Ladung an den C-Atomen 1, 3 und 5 schreiben kann, reagiert auch hier nur das endständige C-Atom mit Kohlendioxid.

Damit dürfte gesichert sein, daß bei der Reaktion von Lithiummetall zumindest mit 1,1-Diphenyl-2-cyclopropyläthylen (80) das von Ziegler geforderte 2 : 1 - Addukt, in unserem Falle das Dianion 94a gebildet wird. Ob die Addition der beiden Metallatome allerdings gleichzeitig erfolgt oder stufenweise über die Radikale 103 bzw. 104 kann erst entschieden werden, wenn die Untersuchungen mit Hilfe der Elektronenspinresonanz fortgesetzt werden.

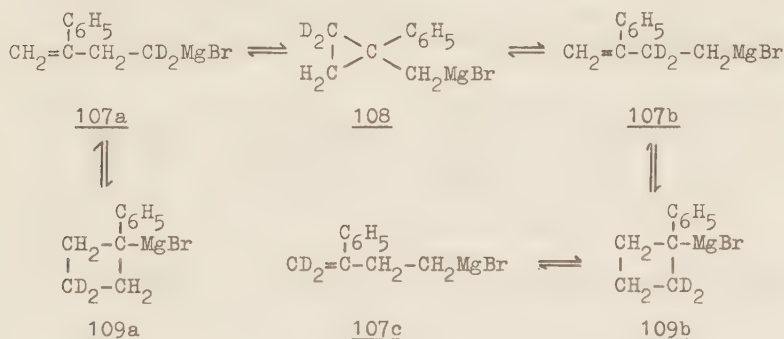
Das 1,1-Diphenyl-2-cyclopropyläthylen (80) ähnelt somit in seinen Reaktionen mit Alkalimetallen weniger dem asymmetrischen Diphenyläthylen (89) als vielmehr den 1,2-Diaryläthylenen, bei denen nach der Bildung des 2 : 1 - Adduktes



ebenfalls - wenn auch aus anderen Gründen und ohne Umlagerung - die Addition an unverbrauchtes Ausgangsmaterial unterbleibt⁴⁹⁾.

VII. Umlagerung von β -Phenylallylmethyl-Grignardverbindungen

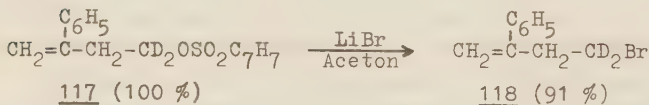
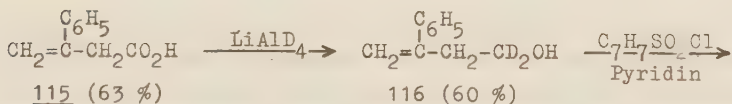
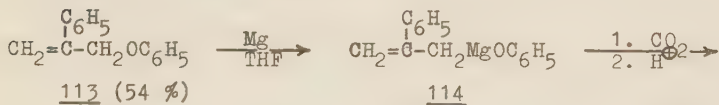
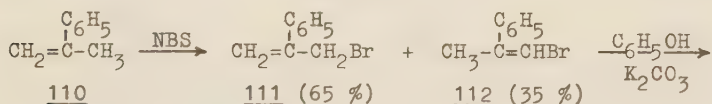
Nachdem es gelungen war, das Gleichgewicht bei Allylmethyl-Anionen, die in der δ -Stellung zum Metall durch Phenylgruppen substituiert waren, nach Belieben auf die Seite der offenkettigen Verbindung oder auf die Seite der cyclischen Verbindung zu verschieben, je nachdem welches Metall-Kation und welches Lösungsmittel man wählte (vgl. Kapitel IV), interessierte die Frage, welchen Einfluß eine Phenylgruppe in der γ -Stellung zum Metall auf die Umlagerung haben wird:



Wenn unsere Vorstellungen vom Mechanismus dieser Umlagerung richtig sind, so sollte der Ringschluß zum Dreiring 108 hier besonders erschwert sein, nicht nur aus sterischen Gründen und weil wie in der unsubstituierten Verbindung keinerlei Möglichkeit besteht, die partielle negative Ladung in der Cyclopropylmethyl-Verbindung 108 zu stabilisieren, sondern weil zusätzlich bei der Cyclisierung noch die Konjugation der Doppelbindung mit dem Phenylring aufgehoben werden muß. Auf der anderen Seite sollte aufgrund der speziellen Phenylsubstitution der Ringschluß zu einem Cyclobutanderivat 109 besonders begünstigt sein - eine Umlagerung, die im Gegensatz zu den entsprechenden Carbonium-Ionen⁶⁾ bei Allylmethyl-Anionen noch niemals beobachtet wurde. Ausgehend von der α -deutierten Grignardverbindung 107a ließe sich eine kleine Menge

der Cyclobutylverbindung 109a zwar nicht im Gleichgewicht nachweisen, da diese völlig symmetrisch ist und bei deren Zerfall immer nur wieder die α -deuterierte Verbindung 107a zurückgebildet werden könnte. Nach der Umlagerung in die β -deuterierte Verbindung 107b müßte aber dann - falls überhaupt ein Gleichgewicht mit dem Cyclobutanderivat 109b möglich ist - das Deuterium teilweise in die Vinylstellungen wandern (107c), was mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie leicht zu verfolgen wäre.

Die Synthese des für die Darstellung der Grignardverbindung 107a benötigten Ausgangsmaterials 118 hat einige Schwierigkeiten bereitet:



Die Hauptschwierigkeit bestand darin, daß aus α -Methylstyrol (110) und N-Bromsuccinimid (NBS) bekanntlich⁵⁴⁾ nicht nur das erwünschte Allylbromid 111 entsteht, sondern auch das Vinylbromid 112, das destillativ nicht abzutrennen ist. Auch die chromatographische Trennung an Silicagel⁵⁴⁾ gelingt nur unbefriedigend, da teilweise Polymerisation auf der Säule eintritt.

Die Abtrennung von 112 gelang aber dann auf chemischem Wege, indem man den Umweg über den Phenyläther 113 einschlug: Das Allylbromid 111 reagierte nämlich mit Phenolat rascher als das Vinylbromid 112, das schließlich aus dem Reaktionsprodukt 113 destillativ entfernt werden konnte. Enttäuschend verlief dann allerdings der Versuch, die Spaltung des Allylphenyl-äthers 113 auf dem üblichen Wege - mit Alkalimetallen - vorzunehmen. Offensichtlich erfolgt die Addition des Metalls an die mit dem Phenylring konjugierte Doppelbindung sehr viel rascher als die Zieglersche Ätherspaltung, so daß nur polymeres Material erhalten wurde.

Man machte aber dann die interessante Beobachtung, daß sich solche Allyl-phenyl-äther glatt mit Magnesium in Tetrahydrofuran spalten lassen, wobei man in ausgezeichneten Ausbeuten direkt zu Allylmagnesiumphenolaten gelangt. Diese Allylmagnesiumphenolate entsprechen in ihren Eigenschaften weitestgehend den üblichen Allyl-Grignardverbindungen, haben aber den Vorteil, sehr viel leichter zugänglich zu sein, da Wurtz-Kupplungen, die sich - ausgehend von Allylhalogeniden - bei Grignard-Synthesen äußerst störend bemerkbar machen, hier nur eine ganz untergeordnete Rolle spielen (vgl. Kapitel VIII).

Aus dem β -Phenylallylmagnesiumphenolat (114) erhielt man auf diese Weise in sehr guten Ausbeuten die β -Phenylvinylelessigsäure (115), die sich dann nach der Reduktion mit Lithiumaluminiumdeuterid zum Carbinol 116 über das Tosylat 117 ohne Schwierigkeiten in das deuterierte β -Phenylallylmethylbromid 118 überführen ließ.

Wesentlich leichter zugänglich - ebenfalls ausgehend vom α -Methylstyrol (110) - war das deuteriumfreie β -Phenylallylmethylbromid (122). Hier ließ sich das in der ersten Stufe⁵⁵⁾ entstehende isomere Nebenprodukt 120 - wenn auch etwas mühsam - destillativ abtrennen, am besten über eine lange, versilberte Füllkörperkolonne, und als man nach dem Verseifen des Acetates 119 erst einmal das 2-Phenyl-1-buten-4-ol (121)⁵⁵⁾ in der Hand hatte, waren die weiteren Schritte ohne weiteres wie oben durchzuführen:

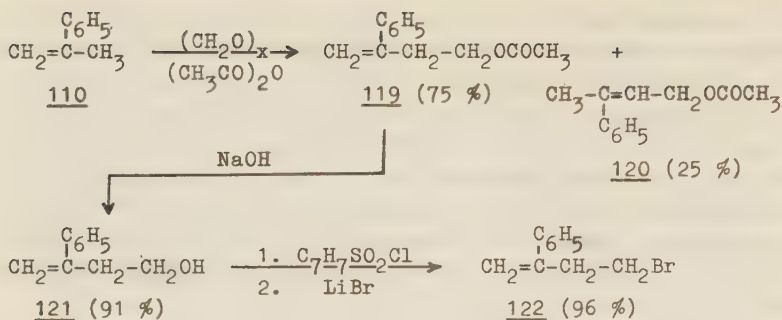


Abb. 8 zeigt die Kernresonanzspektren der Grignard-
 verbindung 107 - oben deuteriumfrei, unten in der α -Stel-
 lung zu >99 % deuteriert - jeweils in Tetrahydrofuran als
 Lösungsmittel. Die Spektren sind sehr einfach zu deuten -
 glücklicherweise wird keine der Banden von Lösungsmittel-
 banden überdeckt - dasselbe ist der Fall in Diäthyläther
 als Lösungsmittel. In der deuteriumfreien Verbindung kommt
 27 Hz jenseits von Tetramethylsilan (TMS), d.h. bei τ =
 10.45 das Triplet der α -Protonen (J = 8 Hz), zwischen den
 Lösungsmittelbanden kommen bei τ = 7.3 die Allylprotonen,
 ebenfalls als Triplet, und bei τ = 4.9 die Vinylprotonen,
 bemerkenswerterweise als scharfes Singulett. Die Phenyl-
 protonen bilden ein Multiplett zentriert bei τ = 2.3. In
 Diäthyläther kommen die α -Protonen nur 22 Hz jenseits von
 TMS, d.h. bei τ = 10.37, während die chemischen Verschie-
 bungen der anderen Protonen vom Lösungsmittel weitgehend
 unabhängig sind.

In der α -deuterierten Verbindung 107a bilden die Allyl-
 protonen erwartungsgemäß ein Singulett bei τ = 7.3, und jen-
 seits von TMS ist kein Signal festzustellen, d.h. zu dem
 Zeitpunkt der Aufnahme dieses Spektrums war noch keinerlei
 Umlagerung in 107b eingetreten. Das Erstaunliche war nun,
 daß das Spektrum - auch nach Monaten aufgenommen - unver-
 ändert blieb; wir haben es also hier mit der ersten, völlig
 stabilen Allylmethyl-Grignardverbindung zu tun.

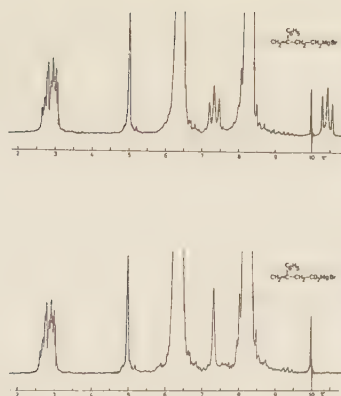


Abb. 8. Kernresonanzspektrum von β -Phenylallylmethylmagnesiumbromid - oben deuteriumfrei, unten α -deuteriert (107a) - in THF

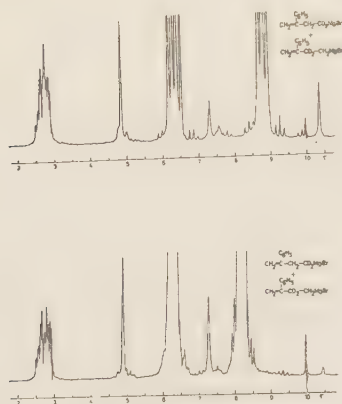


Abb. 9. Kernresonanzspektren der Grignardverbindungen 107a $\rightleftharpoons$ 107b - oben in Diäthyläther, unten in Tetrahydrofuran

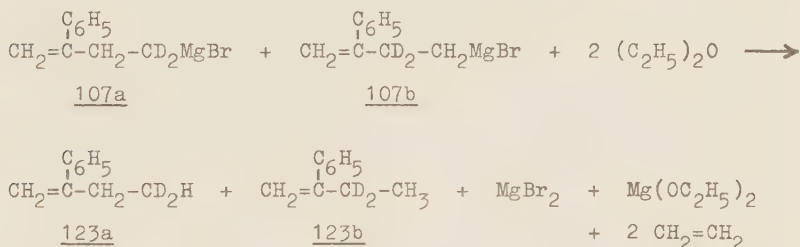
Man kann die Umlagerung jedoch erzwingen, wenn man das unter Stickstoff zugeschmolzene Kernresonanzröhrchen erhitzt, z.B. einige Stunden auf 100°. Das Ergebnis ist in Abb. 9 zu sehen: Jenseits von TMS bildet sich das α -Methylen-Singulett der umgelagerten Verbindung 107b, während die Allylresonanz der Ausgangsverbindung 107a bei $\tau = 7.3$ zurückgeht - alles andere bleibt unverändert. Wenn man die Intensitäten dieser beiden Banden im oberen Spektrum vergleicht, so fällt auf, daß die β -deuterierte Verbindung 107b im Gleichgewicht deutlich begünstigt ist, was nur auf einen Isotopieeffekt zurückgeführt werden kann. Offensichtlich ist der Elektronendruck eines Deuteriums größer als der eines Wasserstoffs, was sich destabilisierend auf α -deuterierte Carbanionen vom Typ 107a auswirken wird. Hiermit im Einklang ist der Befund, daß der Ersatz eines Wasserstoffs in einer Methylengruppe durch Deuterium die Verschiebung der Protonenresonanzsignale nach höherem Feld zur Folge hatte (vgl. Kapitel II, Seite 13). Auch die geringere Acidität α -deuterierter Carbonsäuren verglichen mit den deuteriumfreien Säuren wurde auf den stärker elektronendrückenden induktiven Effekt des Deuteriums im Vergleich zum Wasserstoff zurückgeführt⁵⁶⁾.

Die Geschwindigkeit der Umlagerung ist stark vom Lösungsmittel abhängig; die beiden Spektren (Abb. 9) wurden jeweils nach achtstündigem Erhitzen bei 100° im Thermostaten aufgenommen, das obere in Diäthyläther als Lösungsmittel, in dem das Gleichgewicht nach dieser Zeit bereits eingestellt ist, das untere in Tetrahydrofuran, in dem die Umlagerung merkwürdigerweise sehr viel langsamer erfolgt.

Eine weitere Wanderung des Deuteriums in die Vinylstellungen konnte auch nach wochenlangem Erhitzen auf 120° nicht festgestellt werden. Es müßten ja sonst - bei Vorliegen der Verbindung 107c im Gleichgewicht - ähnlich wie in dem Spektrum der undeuterierten Verbindung (Abb. 8 oben), α - und β -Methylen-Triplets auftreten, während die Intensität des Vinyl-Singuletts zurückgehen müßte. Eine Cyclobutyl-

Grignardverbindung 109b im Gleichgewicht kann also mit Sicherheit ausgeschlossen werden - zumindest in dem bisher untersuchten Temperaturbereich. Wegen des enormen Überdrucks, der bei Verwendung von Diäthyläther als Lösungsmittel im Kernresonanzröhrchen herrscht, sind Temperaturerhöhungen auf weit über 120° allerdings kaum möglich.

Die einzige Veränderung des Spektrums, die nach längerem Erhitzen der Proben festzustellen ist, besteht in der allmählichen Konzentrationsabnahme beider Grignardverbindungen aufgrund der Reaktion mit dem Lösungsmittel:



Die Banden der Kohlenwasserstoffe 123a und 123b, die auch in den ursprünglichen Spektren schon andeutungsweise zu erkennen sind, werden intensiver, außerdem entsteht bei $\tau = 4.7$ ein scharfes Singulett, das nach dem Öffnen des Röhrchens verschwindet und offenbar auf unter Druck gelöstes Äthylen zurückzuführen ist. Die entsprechende Spaltung von Diäthyläther durch lithiumorganische Verbindungen, die schon bei Raumtemperatur erfolgt, ist bekannt⁵⁷⁾. Interessanterweise wird Tetrahydrofuran, das mit lithiumorganischen Verbindungen wesentlich rascher reagiert als Diäthyläther⁵⁸⁾, von der Grignardverbindung 107 selbst nach wochenlangem Erhitzen auf 120° nicht angegriffen. Bei Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel bleiben daher die Spektren, wenn das Gleichgewicht erst einmal eingestellt ist - was wie gesagt sehr viel mehr Zeit erfordert als in Diäthyläther - weitgehend unverändert. Ob die geringfügige

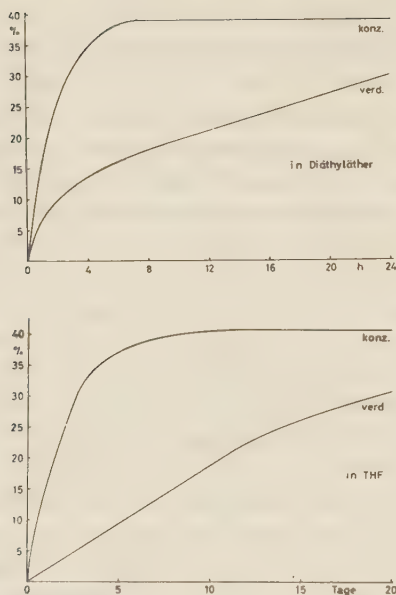


Abb. 10. Abhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit von der Konzentration und vom Lösungsmittel.

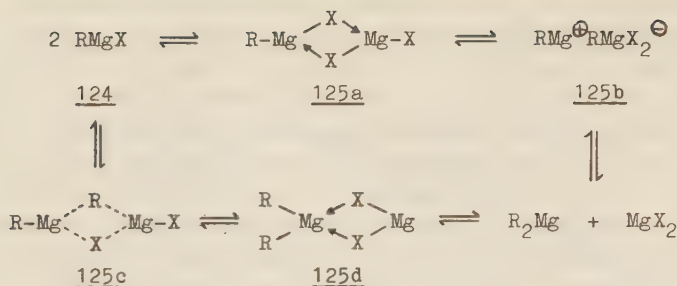
Konzentrationsabnahme der Grignardverbindungen 107a und 107b nach längerem Erhitzen hier auf eine allmähliche irreversible Umlagerung in die Cyclobutan-Verbindung 109 zurückzuführen ist, wird z.Zt. noch untersucht.

Überraschenderweise ist die Geschwindigkeit der Umlagerung aber nicht nur vom Lösungsmittel abhängig sondern auch entscheidend von der Konzentration. Diese Abhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit von der Konzentration und vom Lösungsmittel geht eindrucksvoll aus den Kurven der Abb. 10 hervor. Die obere Kurve - mit "konz." bezeichnet - bezieht

sich jeweils auf die etwa 20-proz. Originallösung, die untere ("verd.") auf dieselbe Lösung 1 : 4 verdünnt. Aufzutragen gegen die Zeit bei 100° ist die Konzentration der umgelagerten Grignardverbindung 107b bezogen auf die Gesamtkonzentration aller phenylhaltiger Produkte, d.h. das durch Integration des α -Methylenpeaks (jenseits von TMS) und der gesamten Phenylprotonen ermittelte Verhältnis. Diese beiden Banden sind nämlich die einzigen, die man einigermaßen exakt integrieren kann, da sie allein frei sind von ^{13}C -Satelliten des Lösungsmittels. Während in der konzentrierten Lösung in Diäthyläther (Abb. 10 oben) das Gleichgewicht nach 8 Stunden bereits eingestellt ist, befinden wir uns in der verdünnten Lösung dann erst im Bereich der Halbwertszeit. In Tetrahydrofuran unter den gleichen Bedingungen (Abb. 10 unten) sieht das Diagramm auf den ersten Blick ganz ähnlich aus; der enorme Unterschied wird deutlich, wenn man die Zeiteinheiten vergleicht - oben sind es Stunden, unten Tage.

Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, daß die bisherige Vorstellung, es handle sich bei diesen Umlagerungen um Reaktionen erster Ordnung, nicht richtig sein kann. Die Konzentrationsabhängigkeit allein ließe sich zwar noch mit der Vorstellung von einer Reaktion erster Ordnung vereinbaren, da die mit der Konzentration der Grignardverbindung stark zunehmende Dielektrizitätskonstante⁵⁹⁾ des Lösungsmittels sich beschleunigend auf die Geschwindigkeit einer monomolekularen Ionisations-Rekombinations-Reaktion auswirken könnte, was beim Durchschreiten eines weitgehend ionisierten Übergangszustandes auch durchaus plausibel wäre. Andererseits müßte aber dann in einem Lösungsmittel größerer Dielektrizitätskonstante⁶⁰⁾ - etwa in Tetrahydrofuran anstelle von Diäthyläther - die Umlagerung bei gleicher Konzentration weit schneller vor sich gehen. Das Gegenteil ist jedoch der Fall, wie das Experiment beweist.

Es muß daher ein anderer Mechanismus für die Umlagerung von Allylmethyl-Grignardverbindungen angenommen werden, nachdem es sich hierbei sicherlich nicht um eine Reaktion erster



Ordnung handelt. Das monomere Alkylmagnesiumhalogenid 124 - wie es nach Molekulargewichtsbestimmungen an anderen Grignardverbindungen⁶¹⁾ weitestgehend in Tetrahydrofuran vorliegen dürfte - ist zur Umlagerung wohl gar nicht fähig. Zur Dimerisierung, für die verschiedene Möglichkeiten 125a-d diskutiert werden⁶²⁾, ist in jedem Fall die Verdrängung einer der beiden - hier nicht gezeichneten - Solvensmolekel vom Magnesium notwendig, was in dem weniger polaren und damit schlechter solvatisierenden Diäthyläther leichter erfolgen kann als in Tetrahydrofuran. In Diäthyläther fand Ashby⁶³⁾ z.B. Molekulargewichte, die je nach der Konzentration sich dem doppelten Wert näherten. Zumindest eines dieser möglichen Dimeren muß als ionisierte Verbindung 125b formuliert werden. Daß solche Ionen existieren, beweist die - wenn auch äußerst geringe - elektrische Leitfähigkeit⁶⁴⁾⁶⁵⁾ der Grignard-Lösungen, wobei das Magnesium sowohl zur Kathode als auch zur Anode wandert.

Diese ionische Verbindung 125b stellt nun einen echten at-Komplex⁶⁶⁾⁶⁷⁾ im Wittigischen Sinne dar und enthält in seinem negativen Teil ohne Zweifel von allen zur Diskussion stehenden Strukturen 125 den anionisch beweglichsten Rest R. Über diesen at-Komplex 125b könnte daher die Umlagerung erfolgen, indem der Rest R als Anion sich ablöst, dann - wohl ohne den Verband des Ionenpaares zu verlassen - umlagert und wieder die Bindung mit dem Magnesium eingeht. Daß die Umlagerung anionischen Charakter hat und nicht etwa durch unmittel-

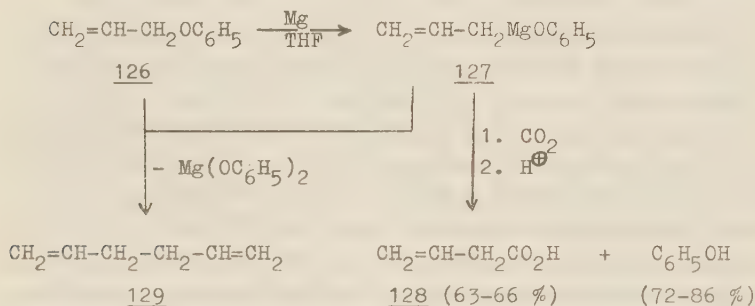
bare Substitution des Restes R durch eine zweite Grignardmolekel zustande kommt, dürfte aufgrund der Substituenteneffekte hinreichend gesichert sein.

Der vorgeschlagene Mechanismus verlangt die Zunahme der at-Komplex-Konzentration 125b mit der Konzentration der Grignardverbindung und die Abnahme der at-Komplex-Konzentration beim Übergang zu polareren Lösungsmitteln. Genau das läßt sich aber aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen an Grignard-Lösungen wahrscheinlich machen. So steigt die elektrische Äquivalentleitfähigkeit, die ja wohl auf der Anwesenheit ionisierter Teilchen vom Typ 125b beruht, mit der Konzentration der Lösung stark an und fällt bei Zugabe stärker solvatisierender Lösungsmittel deutlich ab⁵⁹⁾. Man führt dieses merkwürdige Verhalten, das man auch theoretisch begründen kann⁶⁸⁾, auf die Ausbildung von Ionenassoziaten (Tripel-Ionen) zurück, die infolge von Coulomb-Kräften in Lösungsmitteln kleiner Dielektrizitätskonstante mit der Konzentration stark zunehmen. Man muß sich daher den at-Komplex 125b mit steigender Konzentration immer stärker assoziiert vorstellen, und diese Clusterbildung dürfte dafür verantwortlich sein, daß die Ionenbildung schließlich immer mehr begünstigt wird. Es ist dann auch zu verstehen, daß in Lösungsmitteln größerer Dielektrizitätskonstante - etwa in Tetrahydrofuran anstelle von Diäthyläther - mit dem Zurückdrängen der Assoziatbildung auch die Konzentration des at-Komplexes und damit die Umlagerungsgeschwindigkeit zurückgeht. Selbstverständlich sind weitere Versuche nötig, um diesen Mechanismus zu beweisen.

Ein ähnlicher Mechanismus könnte bei der α -Inversion von Grignardverbindungen eine Rolle spielen. Auch hier hat man in einigen Fällen festgestellt⁶⁹⁾⁷⁰⁾, daß die Geschwindigkeit mit steigender Konzentration zunimmt und in Tetrahydrofuran kleiner ist als in Diäthyläther, was gegen einen monomolekularen Ionisations-Rekombinations-Mechanismus spricht. Es gibt jedoch auch Grignardverbindungen, z.B. das 3,3-Dimethylbutylmagnesiumchlorid⁷¹⁾⁷²⁾, bei denen die α -Inversion eine Reaktion erster Ordnung darstellt; man nimmt hier einen einfachen Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus an.

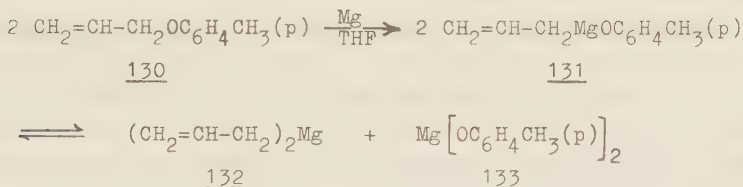
VIII. Spaltung von Allyläthern mit Magnesium

Die überraschende Beobachtung, daß sich β -Phenylallyl-phenyl-äther (113) glatt mit Magnesium zu β -Phenylallylmagnesiumphenolat (114) spalten läßt (vgl. Kapitel VII, Seite 62), forderte dazu heraus, Untersuchungen anzustellen, ob sich diese interessante Reaktion auch auf andere Äther übertragen läßt. Zunächst wurde der unsubstituierte Allylphenyl-äther (126) mit metallischem Magnesium umgesetzt:



Nach dem Eintragen einiger Tropfen Äthylenbromid in die siedende Lösung von Allyl-phenyl-äther (126) in Tetrahydrofuran kam die Reaktion mit dem Magnesium in Gang und war nach zwei bis drei Stunden praktisch beendet. Man erhielt eine klare, farblose Lösung von Allylmagnesiumphenolat (127), deren Kernresonanzspektrum die typischen AX_4 -Signale des Allylmagnesiumbromids⁷³⁾ aufwies, zusätzlich aber die Banden der aromatischen Protonen des Phenolatrestes. Die Carboxylierung der Lösung lieferte Vinyllessigsäure (128) und Phenol in guten Ausbeuten. Erstaunlicherweise enthielt die Neutralphase nur beim Arbeiten in stark konzentrierten Lösungen (> 25 %) neben Ausgangsmaterial (126) eine kleine Menge Diallyl (129). Bei Verwendung einer 1 N, d.h. 12-proz. Lösung von Allyl-phenyl-äther (126) konnte bereits keine Spur von Diallyl (129) mehr nachgewiesen werden, während gerade diese Wurtz-Kupplungen verantwortlich sind für die

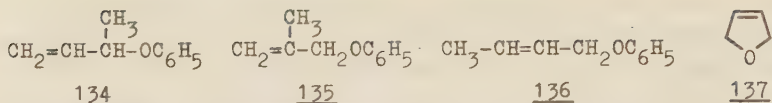
schlechten Ausbeuten bei der üblichen Darstellung von Allyl-Grignardverbindungen⁷⁴⁾. Offensichtlich erfolgt die heterogene Reaktion des Allyl-phenyl-äthers (126) mit dem metallischen Magnesium rascher als die homogene Reaktion mit dem Allylmagnesiumphenolat (127). Die entsprechende Kupplung von Allyl-phenyl-äther (126) mit Alkyl- und Arylmagnesiumhalogeniden ist bekannt⁷⁵⁾.



Geht man von Allyl-p-tolyl-äther (130) aus, so erhält man entsprechend das Allylmagnesium-p-kresolat (131) - nach dem Kernresonanzspektrum in praktisch quantitativer Ausbeute. Dieser Versuch wurde aus zweierlei Gründen durchgeführt: Erstens sollte untersucht werden, ob die Stabilität des Phenolat-Anions einen Einfluß auf die Bildungsgeschwindigkeit hat und zweitens erhoffte man sich aus dem Kernresonanzspektrum - namentlich aus dem Bereich der Benzylresonanz - Aussagen über die Bindungsweise des Aryloxy-Restes an das Magnesium.

Die benzyllischen Protonen des p-Kresolat-Restes bilden im Kernresonanzspektrum ein einziges Singulett, d.h. das Schlenk-Gleichgewicht zwischen Allylmagnesium-p-kresolat (131) einerseits und Diallylmagnesium (132) sowie Magnesium-p-kresolat (133) andererseits dürfte sich relativ rasch einstellen, falls dieses Gleichgewicht hier überhaupt existiert.

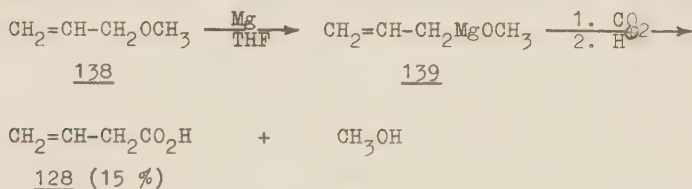
Die Spaltung des Allyl-p-tolyl-äthers (130) mit Magnesium erfolgte deutlich langsamer als die des Allyl-phenyl-äthers (126); nach dreistündigem Erhitzen waren z.B. noch erhebliche Mengen an Ausgangsmaterial im Kernresonanzspektrum nachweisbar. Nach 6 Stdn. Rückfluß war die Reaktion aber auch hier beendet. Die geringere Stabilität des p-Kresolat-Ions



im Vergleich zum Phenolat-Ion wirkt sich offenbar verzögernd auf die Reaktion mit dem Magnesium aus, wenn auch - erwartungsgemäß - nicht besonders stark.

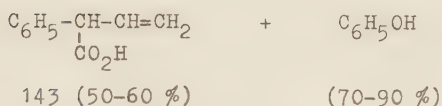
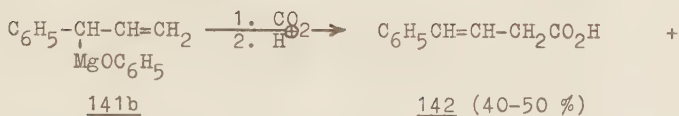
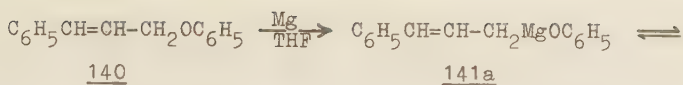
Einen weit größeren Einfluß hat die Substitution eines Wasserstoffs im Allylrest durch eine Methylgruppe. So gelang z.B. die Spaltung der α -, β - und γ -Methylallyl-phenyl-äther (134, 135 und 136) überhaupt nicht mehr unter den Bedingungen, die bei der Spaltung von Allyl- und β -Phenylallyl-aryl-äthern glatt zum Ziele führten. Auch der cyclische Allyläther, 2,5-Dihydrofuran (137), konnte nicht mit Magnesium zur Reaktion gebracht werden.

Daß die Reaktion andererseits prinzipiell auch bei Allyl-alkyl-äthern anwendbar ist, zeigt die Spaltung von Allylmethyl-äther (138) mit Magnesium, die zwar extrem langsam verläuft, doch konnten nach 56-stündigem Erhitzen bei der Carboxylierung immerhin 15 % Vinyllessigsäure (128) isoliert werden:



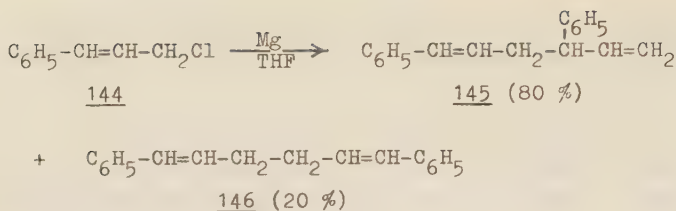
Das Allylmagnesiummethylat (139) erinnert an das n-Butylmagnesiumisopropylat⁷⁶⁾, das auf ganz anderem Wege - nämlich aus Isopropanol und überschüssigem n-Butylmagnesiumchlorid - in Petroläther bereitet worden war.

Besonders interessante Ergebnisse - auch in präparativer Hinsicht - erhielt man bei der Spaltung von Cinnamyl-phenyl-äther (140) mit Magnesium. Dies ist ein Äther, der sich mit



Alkalimetallen wiederum nicht spalten läßt, sondern - auch bei der Reaktion mit Lithium - nur zu polymeren Produkten führte. Während Cinnamylmagnesiumchlorid⁷⁷⁾⁷⁸⁾ bei der Carboxylierung ausschließlich α -Phenyl-vinylelessigsäure (143) liefert - übrigens in einer Maximalausbeute von nur 27 % - führte die Carboxylierung von Cinnamylmagnesiumphenolat (141) in Ausbeuten bis zu 90 % zu einem 1 : 1 - Gemisch der α - und γ -Phenyl-vinylelessigsäuren 143 und 142.

Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten muß nicht unbedingt im Phenolat-Anion gesucht werden, obwohl z.B. Magnesiumalkoholate erwiesenermaßen⁷⁹⁾ die Reaktion von Grignardverbindungen mit Kohlendioxid beeinflussen. Vielmehr könnte auch das Lösungsmittel eine Rolle spielen; das Cinnamylmagnesiumchlorid war nämlich in Diäthyläther, das -phenolat (141) in Tetrahydrofuran dargestellt worden. Bei dem Versuch, das Cinnamylmagnesiumchlorid ebenfalls in Tetrahydrofuran darzustellen, machte man die überraschende Feststellung, daß dies gar nicht möglich war. Trotz langsamer Zugabe des Cinnamylchlorids (144) - über 2.25 Stdn. - zur turbinierten Mischung des Magnesiums in Tetrahydrofuran erhielt man ausschließlich die Wurtz-Kupplungsprodukte 145 und 146 in etwa dem gleichen Verhältnis (80 : 20) wie bei der Einwirkung von Cinnamylchlorid (144) auf Cinnamylmagnesiumchlorid in Diäthyläther⁸⁰⁾. Das 1,4-Diphenyl-1,5-hexa-

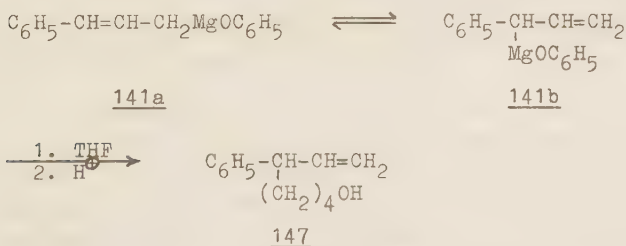


dien (145) und das Dicinnamyl (146) treten dagegen bei der Darstellung von Cinnamylmagnesiumphenolat (141) in Tetrahydrofuran nur in ganz unbedeutenden Mengen auf.

Um den Einfluß von Tetrahydrofuran auf die Carboxylierung von Cinnamylmagnesiumchlorid zu studieren, blieb schließlich nur die Möglichkeit, diese Grignardverbindung zunächst in Diäthyläther darzustellen und dann erst Tetrahydrofuran zuzugeben. Tatsächlich erhielt man dann auch hier ein Gemisch beider Carbonsäuren 142 und 143, sogar im Verhältnis 55 : 45 zugunsten der γ -Säure 142. Dieses Verhältnis läßt sich nicht mehr weiter zugunsten der γ -Phenyl-vinylelessigsäure (142) verschieben; selbst bei Zugabe des sehr viel stärker polaren Hexamethylphosphorsäuretriamids zur ätherischen Lösung blieb es bei 55 : 45. Auch bei der Carboxylierung von Cinnamyl-natrium in flüssigem Ammoniak wird von der Bildung beider Carbonsäuren 142 und 143 berichtet⁸¹⁾, jedoch im Verhältnis 10 : 90 zugunsten der α -Phenyl-vinylelessigsäure (143) und in einer Gesamtausbeute von nur 2 %. Für die Entstehung der γ -Phenyl-vinylelessigsäure (142) bei der Carboxylierung von Cinnamylmagnesiumphenolat (141) ist also nicht das Phenolat-Anion verantwortlich, sondern das Lösungsmittel. Vielmehr scheint der Übergang vom Chlorid 144 zum Phenolat 141 sogar das Verhältnis von γ -Phenyl-vinylelessigsäure (142) zu α -Phenyl-vinylelessigsäure (143) etwas zugunsten der α -Säure 143 zu verschieben; denn selbst nach Zugabe von Hexamethylphosphorsäuretriamid zur Tetrahydrofuranlösung des Cinnamylmagnesiumphenolats (141) erhielt man die beiden Säuren maximal im Verhältnis 50 : 50.

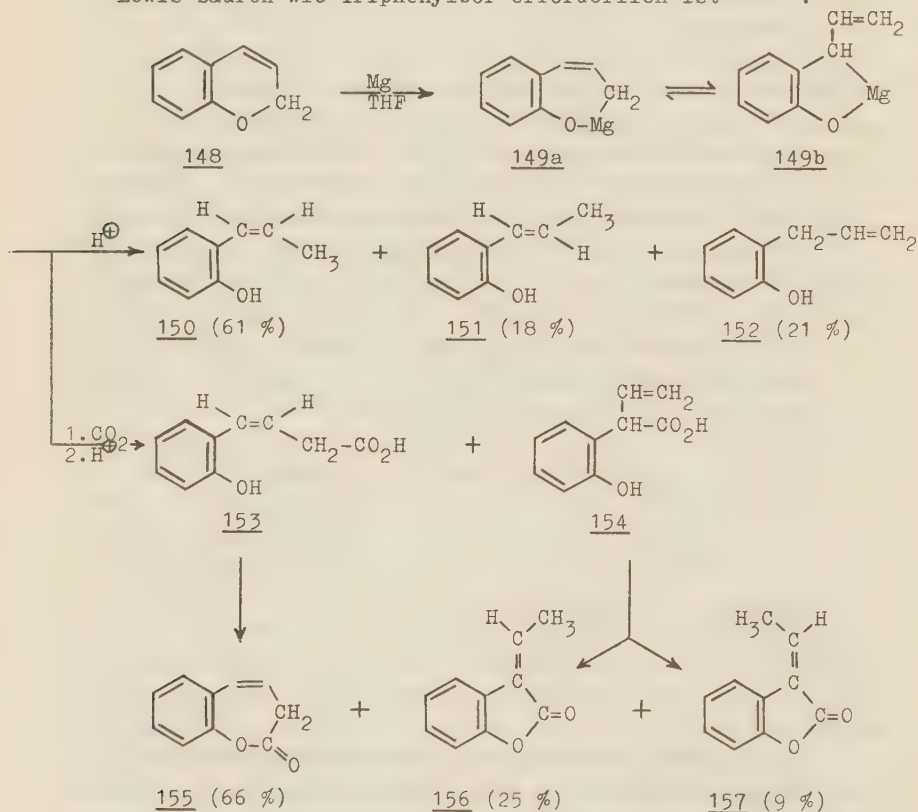
In Methylal als Lösungsmittel erhielt man die beiden Säuren im Verhältnis 5 : 95 (142 : 143) zugunsten der α -Säure 143. In reinem Diäthyläther war dagegen keinerlei Reaktion des Cinnamyl-phenyl-äthers (140) mit dem Magnesium festzustellen, so daß ein direkter Vergleich mit Cinnamylmagnesiumchlorid in diesem Lösungsmittel nicht möglich war.

Auffällig war, daß das Verhältnis der beiden Säuren nicht nur vom Lösungsmittel abhängig war, sondern auch von der Menge des zur Aktivierung des Magnesiums zugesetzten Äthylenbromids, d.h. von der in der Lösung vorliegenden Magnesiumbromidkonzentration. Bei Anwesenheit von viel Magnesiumbromid erhielt man sowohl in reinem Tetrahydrofuran als auch in Gemischen von Tetrahydrofuran mit Diäthyläther, Hexamethylphosphorsäuretriamid oder Glycoldimethyläther stets 50 : 50 - Gemische der α - und γ -Phenyl-vinylessigsäuren (143 und 142), während bei sparsamer Zugabe von Äthylenbromid das Verhältnis in reinem Tetrahydrofuran bis auf 40 : 60 zugunsten der α -Phenyl-vinylessigsäure (143) zurückging. Verzichtete man ganz auf die Zugabe von Äthylenbromid, so sprang die Reaktion mitunter schlecht an, und das Verhältnis der beiden Säuren ging weiter zurück auf 35 : 65 in reinem Tetrahydrofuran, in einem 1:1 - Gemisch von Tetrahydrofuran mit Diäthyläther sogar auf 22 : 78.



Bei längerem Kochen von Cinnamylmagnesiumphenolat (141) in Tetrahydrofuran stellte man die allmähliche Konzentrationsabnahme der magnesiumorganischen Verbindung fest. Dabei handelte es sich nicht um die übliche Reaktion metallorganischer

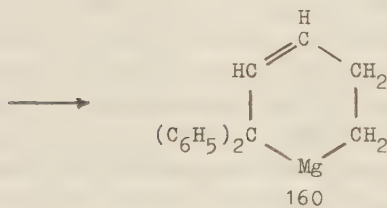
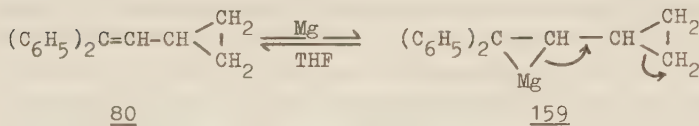
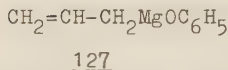
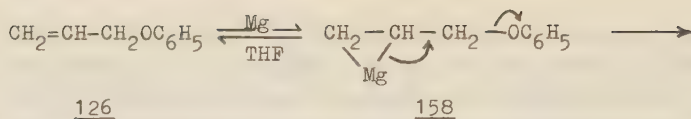
Verbindungen mit Tetrahydrofuran - Metallierung mit anschließender Fragmentierung zu Äthylen und dem Enolat des Acetaldehyds⁸²⁾ - sondern das Cinnamylmagnesiumphenolat (141) addierte sich an das Tetrahydrofuran unter Aufspaltung einer C-O-Bindung, wobei merkwürdigerweise ausschließlich das verzweigte 3-Phenyl-1-hepten-7-ol (147) entstand. Eine analoge Spaltung von Tetrahydrofuran wurde bei der Einwirkung von Tritylmagnesiumbromid beobachtet⁸³⁾, während für die entsprechende Reaktion mit Tritylnatrium die gleichzeitige Anwesenheit von Lewis-Säuren wie Triphenylbor erforderlich ist^{84) 85)}.



Ein besonders hübsches Beispiel für die Reaktion eines Allyläthers mit Magnesium ist die Spaltung des 3,4-Chromens (148), die zu einem cyclischen Allylmagnesiumphenolat (149) führte. Die Hydrolyse dieser neuartigen magnesiumorganischen Verbindung 149, zu der es erstmalig keine analog gebaute Grignardverbindung gibt, lieferte überwiegend cis-o-Propenylphenol (150) neben trans-o-Propenylphenol (151) und o-Allylphenol (152). Hauptprodukt der Carboxylierung war das 7-Ring-Lacton 155, das noch zwei weitere Substanzen enthielt, bei denen es sich nach dem Kernresonanzspektrum vermutlich um die beiden cis-trans-isomeren Lactone 156 und 157 handelt, deren endgültiger Strukturbeweis noch aussteht. Diese Lactone sind bei der Aufarbeitung - insbesondere während der Destillation - aus den primär entstandenen Säuren 153 und 154 gebildet worden, doch waren sie auch schon im Rohprodukt neben der Hauptsubstanz 153 kernresonanzspektroskopisch nachweisbar. Bei einigen Ansätzen war die α -(o-Hydroxyphenyl)-vinylessigsäure (154) selbst im Rohprodukt nicht mehr enthalten; hier scheint der Ringschluß und die Wasserstoffverschiebung zu den beiden 5-Ring-Lactonen 156 und 157 besonders begünstigt zu sein.

Interessanterweise gelang die Spaltung des 2,2-Dimethyl-3,4-chromens unter denselben Bedingungen nicht, so wie ja auch alle Versuche erfolglos geblieben waren, methylsubstituierte, offenkettige Allyl-phenyl-äther mit Magnesium zur Reaktion zu bringen (vgl. Seite 74).

Der Mechanismus dieser Ätherspaltungen ist noch weitgehend ungeklärt. Der primäre Angriff des Metalls am Phenylring des Allyl-phenyl-äthers (126), wie er für die Spaltung von Anisol mit Alkalimetallen diskutiert wird⁵¹⁾, kann wohl ausgeschlossen werden, denn die Reaktion ist auch mit Allylmethyl-äther (138) durchführbar (vgl. Seite 74). Da die Spaltung andererseits nur mit Allyläthern gelang, nicht aber z.B. mit Benzyläthern und Trityläthern, die ja auch zu sehr stabilen Carbanionen führen würden, lag es nahe, die primäre



Addition des Magnesiums an die Allyl-Doppelbindung in Erwägung zu ziehen. Um z.B. die Möglichkeit einer Dreiring-Zwischenverbindung 158 zu prüfen, setzte man 1,1-Diphenyl-2-cyclopropyläthylen (80), das in entsprechender Weise glatt mit Lithium reagiert hatte (vgl. Kapitel VI, Seite 56), unter den Bedingungen der Ätherspaltung mit Magnesium um. Es war zu erwarten, daß falls das Additionsprodukt 159 im Gleichgewicht gebildet würde - wenn auch vielleicht nur in äußerst geringen Konzentrationen - sofort Umlagerung zu dem stabilen Sechsring 160 eintreten würde, wodurch das Gleichgewicht nach rechts verschoben werden sollte. Es war jedoch nicht möglich, das Olefin 80 mit Magnesium zur Reaktion zu bringen; selbst nach 24-stündigem Erhitzen in Tetrahydrofuran konnte das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen werden. Die Addition des Magnesiums an die Doppelbindung als Primärschritt

bei der Spaltung von Allyläthern dürfte somit ebenfalls äußerst unwahrscheinlich geworden sein. Ja, vielleicht ist gerade dieses Unvermögen des Magnesiums zur Addition an Doppelbindungen die Ursache dafür, daß die Spaltung phenylsubstituierter Allyläther mit Magnesium überhaupt gelingt, während die zur Addition befähigten Alkalimetalle ausschließlich zur Polymerisation führen. Ob das Magnesium bei diesen Ätherspaltungen direkt an der Allyl-Sauerstoff-Bindung angreift oder in der γ -Stellung zum Sauerstoff, soll durch weitere Versuche noch geklärt werden.

E x p e r i m e n t e l l e r T e i l

Allgemeines

Die angegebenen Schmelzpunkte und Siedepunkte sind - falls nicht anders vermerkt - unkorrigiert.

Alle Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden in einer Atmosphäre hochgereinigten Stickstoffs oder Argons vorgenommen.

Die Lösungsmittel Äther und Tetrahydrofuran (THF) wurden durch adsorptive Filtration über Aluminiumoxid (basisch, Akt. I) gereinigt⁸⁶⁾ und durch Destillation über Lithiumalanat unter Stickstoff absolutiert.

Die Elementaranalysen **verdanke** ich zum Teil Herrn Zankel, Institut für Organische Chemie, Erlangen; ein anderer Teil wurde bei Spang, Mikroanalytisches Labor, Ann Arbor, Michigan, ausgeführt.

Die IR-Spektren wurden mit den Beckman Spektrometern IR 7 und IR 12 sowie mit einem Leitz-Doppelstrahlgerät aufgenommen. Herrn Dr. A. Haag, Erlangen, sei für die Hilfe - auch bei der Auswertung der IR-Spektren - herzlich gedankt.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte teils mit einem CEC 21-103 C teils mit einem Atlas CH 4 - Gerät. Auch hierfür bin ich Herrn Dr. A. Haag zu großem Dank verpflichtet.

Die Kernresonanzspektren wurden teils mit einem Varian A-60 teils mit den JEOL-Geräten C-60 und H-100 aufgenommen. Herr Dr. K. Geibel, Erlangen, leistete mir dabei oft wertvolle Hilfe, wofür ihm vielmals gedankt sei.

Ein Teil der Gaschromatogramme wurde mit einem Perkin-Elmer-Gaschromatographen, Modell 800, in Verbindung mit einem Integrator, Modell 194, erhalten. Ein anderer Teil wurde mit dem Perkin-Elmer-Fraktometer F 20 aufgenommen, das mit einem Zusatzgerät zur linearen Temperaturprogrammierung ausgerüstet war. Einige gaschromatographische Analysen wurden mit dem Perkin-Elmer-Fraktometer 154-C durchgeführt.

Deuterolyse von γ,γ -Diphenylallylmethylmagnesiumbromid (10;
M = MgBr) in Tetrahydrofuran

Die Grignardverbindung wurde unter Argon aus 2.87 g (10 mmol) γ,γ -Diphenylallylmethylbromid (11)⁵⁾ und 0.25 g (10.3 mgAtom) Magnesium in 20 ml absol. THF bereitet (Magnetrührer). Nachdem man 0.5 Stdn. ohne zu erwärmen gerührt hatte, wurde die Mischung 1.5 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach der Deuterolyse mit 5 ml Deuteriumoxid fügte man eine Ammoniumchlorid-Lösung zu und schüttelte die wäßrige Mischung zweimal mit Äther aus. Die vereinigten Ätherphasen wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 2.06 g (99.5 %) eines Rohproduktes, das zum größten Teil bei der Destillation verharzte. Man erhielt 0.79 g Destillat vom Sdp. 75-85°/0.1 Torr. Nach dem Kernresonanzspektrum bestand das Rohprodukt aus 50 % 1,1-Diphenyl-1-buten-4-d (12), dessen Deuteriumgehalt nicht exakt bestimmt wurde, 20 % Diphenylcyclopropylmethan (14) und 5 % 1,1-Diphenyl-1,3-butadien (69) sowie hochsiedendes unbekanntes Material, das gaschromatographisch nicht registriert wurde. Das Destillat bestand nach der gaschromatographischen Analyse und dem Kernresonanzspektrum aus 50 % 1,1-Diphenyl-1-buten-4-d (12), 17 % 1,1-Diphenyl-1-buten (13), 24 % Diphenylcyclopropylmethan (14; deuteriumfrei) und 9 % 1,1-Diphenyl-1,3-butadien (69), frei von anderen Verunreinigungen. Man darf annehmen, daß ein Viertel der ursprünglichen 50 % 1,1-Diphenyl-1-buten im Rohprodukt ebenfalls deuteriumfrei waren.

In einem analogen Ansatz erhielt man nach 6 Stdn. Rückfluß 2.09 g Rohprodukt, bestehend aus 50 % 1,1-Diphenyl-1-buten (12 + 13) und 18 % Diphenylcyclopropylmethan (14). Diesmal konnte nur eine Spur 1,1-Diphenyl-1,3-butadien (69) gaschromatographisch nachgewiesen werden. Das Destillat (0.71 g) bestand aus 36.5 % 1,1-Diphenyl-1-buten-4-d (12), 36.5 % 1,1-Diphenyl-1-buten (13) und 27 % Diphenylcyclopropylmethan (14; deuteriumfrei).

Einwirkung von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) auf die Grignard-Lösung aus γ,γ -Diphenylallylmethylbromid (11) in Diäthyläther

Die auf dem üblichen Wege unter Stickstoff bereitete Grignard-Lösung aus 2.87 g (10 mMol) γ,γ -Diphenylallylmethylbromid (11)⁵⁾ und 0.3 g (12.35 mgAtom) Magnesium in 15 ml Diäthyläther wurde eine Stde. am Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten mit 5 ml HMPT versetzt, wobei die Lösung eine intensiv rote Farbe annahm. Nach ca. 15 Min. zersetzte man unter Eiskühlung mit 20 ml Wasser, wobei unter Aufschäumen völlige Entfärbung eintrat. Die trübe Reaktionsmischung wurde durch Glaswolle vom überschüssigen Magnesium abfiltriert, mit Wasser und Pentan nachgewaschen und mit 2 N HCl angesäuert, wobei die Mischung klar wurde. Die wäßrige Phase wurde noch zweimal mit Pentan ausgeschüttelt und dann verworfen. Die vereinigten Pentan-Phasen wurden zweimal mit Kochsalz-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer hinterblieben 2.0 g (96 %) reines 1,1-Diphenyl-1-buten (13), in dem kernresonanzspektroskopisch kein Diphenylcyclopropylmethan (14) nachgewiesen werden konnte.

In einem analogen Versuch wurden der Grignard-Lösung in Diäthyläther so viel HMPT zugesetzt, daß ein 1 : 1 - Gemisch der beiden Lösungsmittel vorlag. Auch in diesem Falle konnte sowohl das Kernresonanzspektrum der Grignardverbindung selbst als auch das des Hydrolyseproduktes die rein offenkettige Natur der Grignardverbindung bestätigen.

Umsetzung von Benzylcyclopropan (15) mit Phenylkalium

Zu 10.2 g (0.26 gAtom) Kaliumsand, der mit Hilfe eines hochtourigen Rührers unter Stickstoff in 50 ml Heptan bereit worden war, tropfte man im Verlaufe einer Stde. eine Lösung von 11.25 g (0.1 Mol) Chlorbenzol in 25 ml Heptan, wobei die Temperatur durch gelegentliche Kühlung mit Eiswasser bei 30° oder darunter gehalten wurde. Nach Zugabe von

6.6 g (0.05 Mol) Benzylcyclopropan (15) wurde die Mischung 46 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Die Hydrolyse mit 12 ml Deuteriumoxid lieferte ein dunkelbraunes Öl, das sowohl in Wasser als auch in Heptan unlöslich war. Nach Zugabe von Wasser wurde die Mischung mehrmals mit Benzol und Äther extrahiert und die vereinigten dunkelbraunen organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden verjagt und der Rückstand i.Vak. destilliert, wobei drei Fraktionen erhalten wurden:

- a) 0.9 ml; Sdp. 79-80°/20 Torr
- b) 2.7 ml; Sdp. 80-84°/20 Torr
- c) 0.9 ml; Sdp. >84°/20 Torr

Die gaschromatographische Analyse (TCEP-Säule⁸⁷); 100°) zeigte, daß alle drei Fraktionen 5 verschiedene Komponenten enthielten, die Hauptfraktion b) z.B. 9 % n-Butylbenzol (20), 12 % trans-1-Phenyl-2-buten (trans-18), 16 % cis-1-Phenyl-2-buten (cis-18), 60 % Benzylcyclopropan (15) und 3 % 1-Phenyl-1-buten (19). Jede Komponente wurde sowohl gaschromatographisch als auch kernresonanzspektroskopisch durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. Die Unterscheidung zwischen cis- und trans-1-Phenyl-2-buten (18) war IR-spektroskopisch möglich, da die trans-Verbindung eine starke Absorption bei 970 cm^{-1} zeigte. Das Benzylcyclopropan (15) war nach dem Kernresonanzspektrum deuteriumfrei, während eines der benzyllischen Protonen im 1-Phenyl-2-buten (18) durch Deuterium ersetzt war. Die Deuteriumposition in den Nebenprodukten konnte nicht bestimmt werden.

Umsetzung von Benzylcyclopropan (15) mit Kalium und Natriumoxid¹³⁾

4.6 g (0.12 gAtom) Kaliumsand wurden auf die übliche Weise unter Verwendung eines hochtourigen Rührers in 60 ml Heptan bereitet. Hierzu gab man unter Stickstoff 13.3 g (0.21 Mol) Natriumoxid und 6.6 g (0.05 Mol) Benzylcyclopropan (15) und rührte 22 Stdn. bei 80-85° weiter. Während der ersten halben Stde. nahm die Mischung bereits eine braune Farbe an. Schließlich fügte man noch einmal 50 ml Heptan zu und hydro-

lysierte dann durch vorsichtige Zugabe von 20 ml Deuteriumoxid, wobei die Mischung farblos wurde. Nach Zugabe von Wasser wurde die wäßrige Phase abgetrennt und nochmals mit Äther ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen der Lösungsmittel wurde der Rückstand i.Vak. destilliert, wobei drei Fraktionen erhalten wurden:

- a) 3.4 ml; Sdp. 74-75°/16 Torr
- b) 1.0 ml; Sdp. 75-77°/16 Torr
- c) 0.4 ml; Sdp. > 77°/16 Torr

Die gaschromatographische Analyse (TCEP-Säule; 100°) sowie die Kernresonanzspektroskopie zeigten, daß es sich im wesentlichen um die gleichen Produkte handelte wie beim vorhergehenden Versuch mit Phenylkalium, nur konnte diesmal keine Spur von 1-Phenyl-1-buten (19) nachgewiesen werden. So bestand die Hauptfraktion a) aus 12 % n-Butylbenzol (20), 19 % trans-1-Phenyl-2-buten (trans-18), 12 % cis-1-Phenyl-2-buten (cis-18) und 57 % Benzylcyclopropan (15). Das Benzylcyclopropan (15) war nach dem Kernresonanzspektrum deuteriumfrei, während eines der benzyllischen Protonen im 1-Phenyl-2-buten (18) durch Deuterium ersetzt war.

4-Brom-1-phenyl-1-buten (23)

38.4 g (0.139 Mol) Phosphortribromid wurden auf -15° gekühlt und innerhalb 0.5 Stdn. unter Stickstoff mit 14.82 g (0.1 Mol) frisch destilliertem Phenylcyclopropylcarbinol (22) versetzt. Man rührte 15 Min. bei -15°, goß auf Eis und extrahierte mit Äther. Die Ätherphase wurde mit gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung und dann mit gesättigter Kochsalz-Lösung gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand lieferte nach der Destillation 16.8 g (80 % d.Th.) 4-Brom-1-phenyl-1-buten (23); Sdp. 79-81°/0.2 Torr; n_D^{20} 1.5883. Die Substanz entfärbte Kaliumpermanganat und Brom in Eisessig. Das Kernresonanzspektrum zeigte Phenyl-, Vinyl- und Alkylprotonen im Verhältnis 5 : 2 : 4, während Cyclopropylprotonen nicht nachgewiesen werden konnten¹⁴⁾.

1-Phenyl-1-buten (19) aus 4-Brom-1-phenyl-1-buten (23)

Die Grignard-Lösung, unter Stickstoff bereitet aus 8.44 g (0.04 Mol) 4-Brom-1-phenyl-1-buten (23) und 1.2 g (0.05 gAtom) Magnesium in 50 ml Äther, wurde 2 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach der Hydrolyse mit 25 ml einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung wurden die Phasen getrennt und die wäßrige Phase nochmals ausgeäthert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Lösungsmittels wurde der Rückstand i.Vak. destilliert, wobei man drei Fraktionen erhielt:

- a) 0.7 ml; Sdp. 87.5-88°/21 Torr
- b) 1.6 ml; Sdp. 88-88.5°/21 Torr
- c) 0.8 ml; Sdp. 88.5-89°/21 Torr

Alle drei Fraktionen waren gaschromatographisch über 99 % rein. Gesamtausbeute: 2.77 g (52 % d.Th.); n_D^{19} (Fraktion b) 1.5413; Lit.⁸⁸⁾ n_D^{25} 1.5401. Fraktion a) enthielt nach dem Gaschromatogramm (TCEP-Säule; 100°) Spuren (< 1 %) von n-Butylbenzol (20) und Benzylcyclopropan (15).

Umsetzung von 1-Phenyl-1-buten (19) mit Kalium und Wasser

Eine Mischung von 2 g (0.05 gAtom) fein geschnittener Kaliumstückchen und 1 ml (ca. 0.01 Mol) 1-Phenyl-1-buten (19) in 20 ml Heptan wurde unter kräftigem Rühren in einer Stickstoffatmosphäre tropfenweise mit Wasser versetzt. Nach Ablauf der Reaktion schüttelte man die wäßrige Phase mehrmals mit Äther aus, wusch die vereinigten organischen Phasen mit Kochsalz-Lösung neutral und trocknete über Natriumsulfat. Nach Verjagen der Lösungsmittel ergab die Destillation des Rückstandes im Wasserstrahlvakuum 0.43 ml einer farblosen Flüssigkeit, die nach der gaschromatographischen Analyse (TCEP-Säule; 100°) aus 56 % n-Butylbenzol (20), 4.5 % trans-1-Phenyl-2-buten (trans-18), 1.5 % cis-1-Phenyl-2-buten (cis-18), 0.5 % Benzylcyclopropan (15) und 37.5 % 1-Phenyl-1-buten (19) bestand. Eine authentische Probe von n-Butylbenzol (20) wurde mit Hilfe einer Wurtz-Fittig-Synthese⁸⁹⁾ aus Brombenzol, n-Butylbromid und Natrium erhalten.

Umsetzung von Benzylcyclopropan (15) mit n-Amylkalium in situ

8.2 g (0.21 gAtom) Kaliumsand wurden bei 90° unter Stickstoff mit Hilfe eines hochtourigen Rührers in 200 ml Heptan bereitet. Nach Zugabe von 10 g (0.075 Mol) Benzylcyclopropan (15) tropfte man im Verlaufe einer Stde. 12.1 g (0.1 Mol) frisch destilliertes n-Amylchlorid ein, wobei die Temperatur bei -10° gehalten wurde. Die schwarze Suspension wurde nach einer weiteren halben Stde. durch vorsichtige Zugabe von 12 ml Deuteriumoxid bei 0° hydrolysiert. Nach Zugabe von Wasser ätherte man die wäßrige Phase mehrmals aus, wusch die vereinigten organischen Phasen mit Kochsalz-Lösung und trocknete über Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand gaschromatographisch untersucht. Er enthielt neben n-Decan ein 1 : 1 - Gemisch aus Benzylcyclopropan (15) und 1-Phenyl-1-cyclopropyl-n-hexan (24). Letzteres wurde durch Vakuumdestillation gereinigt (Sdp. 85°/0.5 Torr; n_D^{25} 1.4943) und durch IR- und Kernresonanzspektroskopie identifiziert. Aufgrund einer außergewöhnlich hohen diamagnetischen Verschiebung des Benzylprotons wurde die Benzylresonanz im Kernresonanzspektrum von einem Teil der Methylenresonanz überdeckt. Die Struktur 24 war auch im Einklang mit dem Massenspektrum.

Analyse:

$C_{15}H_{22}$	Ber. C	89.04	H	10.96
(202.35)	Gef. C	89.02	H	10.86

Das zurückgewonnene Benzylcyclopropan (15) war nach dem Kernresonanzspektrum im wesentlichen deuteriumfrei (Verhältnis Phenyl- zu Benzylprotonen = 2.6).

Umsetzung von Benzylcyclopropan (15) mit n-Butylkalium in situ

Zu 7.8 g (0.2 gAtom) Kaliumsand, die auf dem üblichen Weg mit Hilfe eines hochtourigen Rührers unter Stickstoff in 50 ml Heptan bereitet worden war, gab man 5.3 g (0.04 Mol)

Benzylcyclopropan (15). Dann wurden im Verlaufe von 2 Stdn. 15.8 g (0.05 Mol) Di-n-butylquecksilber in 50 ml Heptan eingetragen, wobei die Temperatur auf 0-5° gehalten wurde. Nach 24-stdg. Rühren bei Raumtemperatur hydrolysierte man die schwarze Mischung durch Eintropfen von 12 ml Deuteriumoxid. Bei der Aufarbeitung wie im vorausgehenden Versuch erhielt man hauptsächlich unverändertes Benzylcyclopropan (15) (Verhältnis Phenyl- zu Benzylprotonen = 2.7) und Di-n-butylquecksilber neben Spuren von n-Butylbenzol (20) und 1-Phenyl-2-buten (18).

Umsetzung von Benzylcyclopropan (15) mit Kalium-tert.-butanolat in Perdeuterodimethylsulfoxid

In einem kleinen Schlenkrohr mit Tropftrichter und Magnetührer wurden 1.12 g (10 mMol) Kalium-tert.-butanolat unter Stickstoff in 2 ml Perdeuterodimethylsulfoxid gelöst. Man fügte im Verlaufe von 15 Min. eine Lösung von 1.32 g (10 mMol) Benzylcyclopropan (15) in 1 ml Perdeuterodimethylsulfoxid zu und rührte die gelbe Lösung 5 Stdn. bei Raumtemperatur, wobei sie dunkelbraun wurde. Dann versetzte man mit Petroläther (30-60°) und 0.5 ml Deuteriumoxid; der dabei entstandene Niederschlag löste sich bei Zugabe von Wasser. Die gelbe wäßrige Phase wurde noch einmal mit Petroläther ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die gaschromatographische Analyse ergab ausschließlich Ausgangsmaterial, umgelagerte Produkte konnten nicht gefunden werden. Nach Verjagen des Lösungsmittels lieferte der Rückstand bei der Destillation 0.95 ml Benzylcyclopropan (Sdp. 84°/25 Torr), das nach dem Kernresonanzspektrum mehr als 50 % Deuterium in der Benzylstellung enthielt. Das Verhältnis der Phenylprotonen zu den Benzylprotonen wurde durch Integration der entsprechenden Banden-Flächen bestimmt und betrug 6.1. Das Benzyl Dublett des Ausgangsmaterials (15) überdeckte teilweise das Dublett von 1:1:1-Tripletts der monodeuterierten Verbindung 26. Letztere war in etwa der doppelten Konzentration (50 %) vorhanden wie die deuteriumfreie Ausgangsverbindung (15) (25 %), während die Konzentration der doppelt deuterierten Verbindung 25 auf ebenfalls 25 % geschätzt wurde.

Das teilweise deuterierte Produkt wurde noch einmal mit Kalium-tert.-butanolat in Perdeuterodimethylsulfoxid behandelt. Nach 20-stdg. Rühren bei Raumtemperatur isolierte man auf die gleiche Weise wie oben 0.55 ml Benzylcyclopropan (25), das beinahe zu 100 % in der Benzylstellung deuteriert war. Deuteriumfreies Ausgangsmaterial 15 konnte nicht mehr gefunden werden, nur eine Spur monodeuterierte Verbindung 26 war im Kernresonanzspektrum nachweisbar.

Umsetzung von Diphenylcyclopropylmethan (14) mit Dimsylnatrium in Dimethylsulfoxid (DMSO)

In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Stickstoffeinleitungsrohr und hochtourigem Rührer wurden 5 g Natriumhydrid (55 % in Öl; 0.1 Mol) nach zweimaligem Waschen mit Pentan zur Entfernung des Öles in 50 ml DMSO unter Stickstoff 45 Min. auf 75-80° erwärmt¹⁶⁾. Die auf diese Weise dargestellte Dimsylnatrium-Lösung ließ man auf Raumtemperatur abkühlen und tropfte dann eine Lösung von 1.5 g (7.2 mMol) Diphenylcyclopropylmethan (14)⁵⁾ in 5 ml DMSO ein, wobei sofort eine tiefrote Farbe auftrat. Nach 5-stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde die Mischung durch Eintropfen von 10 ml D₂O hydrolysiert, wobei die Farbe verschwand. Nach Zugabe von Wasser wurde die Mischung dreimal mit Pentan ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen wusch man mit Wasser und trocknete über Natriumsulfat. Nach Verjagen des Lösungsmittels hinterblieben 1.9 g eines Rohproduktes, das bei der Destillation i. Vak. 3 Fraktionen lieferte:

- a) 0.5 g; Sdp. 59- 89°/0.2 Torr
- b) 0.85 g; Sdp. 89-105°/0.2 Torr
- c) 0.2 g; Sdp. > 105°/0.2 Torr

Diese Fraktionen wurden gaschromatographisch (Silikonfett-Säule; 200°) und kernresonanzspektroskopisch untersucht, wobei neben Diphenylmethan und Ausgangsmaterial (Verhältnis im Rohprodukt = 44 : 56) hauptsächlich Öl aus dem Natriumhydrid nachgewiesen werden konnte, letzteres vor allem in Fraktion c). Das Diphenylmethan enthielt keine nennenswerte Menge Deuterium.

In einem weiteren Ansatz wurde ein langsamer Stickstoffstrom über die Reaktionsmischung geleitet und die austretenden Gase in einer Kühlfalle kondensiert, die mit Aceton-Trockeneis gekühlt war. Das Kondensat (ca. 0.2 ml einer farblosen Flüssigkeit) wurde mit Hilfe einer Hochvakuum-Anlage in ein Kernresonanzröhrchen überführt, doch konnte kein Cyclopropan nachgewiesen werden. Es handelte sich anscheinend um ein komplexes Gemisch von Zersetzungsprodukten des Dimethylnatriums in Dimethylsulfoxid, da die gleichen Produkte auch erhalten wurden, als man den Versuch ohne Zugabe von Diphenylcyclopropylmethan (14) wiederholte.

Diphenylcyclopropylmethyl-methyl-äther (29)

Eine Lösung von 6.0 g (0.04 Mol) Diphenylcyclopropylcarbinol (28)²³⁾ in 50 ml Methanol, die außerdem 1 ml konz. Schwefelsäure enthielt, ließ man 24 Std. bei Raumtemperatur stehen. Nach Zugabe von Wasser bildeten sich zwei Phasen, die mehrmals ausgeäthert wurden. Die vereinigten Ätherphasen wurden mit Natriumbicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Äthers destillierte man den Rückstand i. Vak., wobei 3 Fraktionen erhalten wurden:

- a) 0.6 g; Sdp. 122-123°/0.3 Torr
- b) 7.2 g; Sdp. 123-125°/0.3 Torr
- c) 2.8 g; Sdp. > 125°/0.3 Torr

Die Fraktionen a) und b) waren gaschromatographisch > 99 % rein, nur Fraktion c) enthielt eine Spur einer Verunreinigung. Das Kernresonanzspektrum des Reaktionsproduktes zeigte Phenyl-Banden, ein Vinyl-Triplett, ein Allyl-Quartett, ein Methoxy-Singulett und ein α -Methylen-Triplett, in Einklang mit der Struktur 4-Methoxy-1,1-diphenyl-1-buten (30); n_D^{26} 1.5802.

Analyse

$C_{17}H_{18}O$	Ber. C	85.67	H	7.61
(238.33)	Gef. C	85.82	H	7.68

In einem anderen Ansatz wurden 2.6 g (11.6 mMol) Diphenylcyclopropylcarbinol (28) in 5 ml Methanol erwärmt und mit 5 Tropfen konz. Schwefelsäure behandelt. Die Mischung, in der sich zwei Phasen bildeten, ließ man unter gelegentlichem Umschütteln 10 Min. bei Raumtemperatur stehen. Nach Zugabe von Natriumbicarbonat-Lösung wurden die Reaktionsprodukte mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Phasen mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Lösungsmittels erhielt man durch Destillation des Rückstandes (2.7 g) 2.15 g (78 % d.Th.) eines viskosen Öles; Sdp. 120°/0.2 Torr, das nach dem Gaschromatogramm (Silikonfett-Säule; 200°) und dem Kernresonanzspektrum aus 89.5 % Diphenylcyclopropylmethyl-methyläther (29), 7 % Diphenylcyclopropylcarbinol (28) und 3.5 % 4-Methoxy-1,1-diphenyl-1-buten (30) bestand.

1.0 g des Destillates wurden in etwas Methanol gelöst, der 3.6 ml konz. Schwefelsäure auf 100 ml Lösungsmittel enthielt. Nach 18 Stdn. bei Raumtemperatur versetzte man mit Wasser und ätherte zweimal aus. Die organische Phase wurde mit Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man einen farblosen Rückstand (1.0 g), bei dem es sich nach dem Gaschromatogramm und dem Kernresonanzspektrum um reines 4-Methoxy-1,1-diphenyl-1-buten (30) handelte.

Der Äther 29 wurde am besten mit Hilfe der Williamson-Methode²³⁾ dargestellt. Dazu wurden 8.2 g (0.21 gAtom) Kaliumsand in 250 ml Benzol mit Hilfe eines hochtourigen Rührers auf die übliche Weise unter Stickstoff bereitet. Dann trug man 44.8 g (0.2 Mol) Diphenylcyclopropylcarbinol (28) in 75 ml Benzol tropfenweise ein und rührte, bis sich alles Kalium gelöst hatte. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 100 g (0.7 Mol) Methyljodid versetzt und 24 Stdn. unter Rühren am Rückfluß gehalten. Das Kaliumjodid wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen. Aus dem Filtrat verjagte man das Lösungsmittel und destillierte das Rohprodukt (45.1 g; 95 % d.Th.), das bis zu 10 % Diphenylcyclopropylmethan (14) und Ausgangsmaterial (28) enthielt, wobei 3 Fraktionen erhalten wurden:

- a) 5.9 g; Sdp. 95-122°/0.5 Torr
 - b) 32.5 g; Sdp. 122-126°/0.5 Torr
 - c) 4.4 g; Sdp. > 126°/0.5 Torr
- Lit.²⁷⁾ Sdp. 140°/1.5 Torr

Die Analyse mit Hilfe der Gaschromatographie (Silikonfett-Säule; 180°) und Kernresonanzspektroskopie ergab folgende Zusammensetzung für die Fraktion b): 87.5 % Diphenylcyclopropylmethylmethyl-äther (29), 7.5 % Diphenylcyclopropylmethan (14) und 5 % Diphenylcyclopropylcarbinol (28). Fraktion a) enthielt mehr Kohlenwasserstoff 14 aber kein Carbinol 28, während Fraktion c) keinen Kohlenwasserstoff 14 aber mehr Carbinol 28 enthielt.

Natrium-Kalium-Legierung⁹⁰⁾

8.0 g Kalium und 1.6 g Natrium wurden zusammen unter p-Xylol geschmolzen und nach Zugabe von einigen Tropfen tert.-Butanol so lange vorsichtig geschwenkt, bis die Schmelze zu einer einzigen Kugel zusammengefloßen war. Das flüssige Metall ließ man auf Raumtemperatur erkalten, wusch mehrmals mit absol. Äther und bewahrte es unter Äther auf; 5.5 ml entsprachen 0.1 gAtom Kalium.

Diphenylcyclopropylmethylkalium (27)

A. Hydrolyse in Diäthyläther

In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Stickstoffeinleitungsrohr, Tropftrichter und hochtourigem Rührer trug man unter Stickstoff 2.75 ml (50 mgAtom Kalium) Natrium-Kalium-Legierung in 50 ml absol. Äther ein und tropfte innerhalb von 5 Min. eine Lösung von 4.0 g (16.8 mMol) Diphenylcyclopropylmethylmethyl-äther (29) in 5 ml absol. Äther zu. Innerhalb weniger Minuten entstand ein tiefroter Niederschlag und die Mischung erwärmte sich, so daß gelegentlich mit Eiswasser gekühlt werden mußte. Nach 4-stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit Wasser versetzt, wobei die Farbe vollständig verschwand. Die wäßrige Phase ätherte man noch zwei-

mal aus, wusch die vereinigten organischen Phasen mit Kochsalz-Lösung neutral und trocknete über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 3.5 g (100 % d.Th.) einer Substanz, bei der es sich nach dem Gaschromatogramm und dem Kernresonanzspektrum um reines Diphenylcyclopropylmethan (14)⁵⁾ handelte; Sdp. 99-100°/0.2 Torr. Das Kernresonanzspektrum zeigte eine Phenyl-Bande (2.74 τ), ein Benzhydryl-Dublett (6.8 τ), Cyclopropylmethin- (8.4-9.1 τ) und Cyclopropylmethylen-Banden (9.3-10.0 τ) im Verhältnis 10:1:1:4. Nicht einmal eine Spur olefinischer Produkte konnte nachgewiesen werden.

B. Carboxylierung in Diäthyläther

Die metallorganische Verbindung (16.8 mmol) wurde wie im vorausgehenden Versuch bereitet und nach 4 Stdn. unter Kühlung mit Aceton-Trockeneis mit einem Überschuß an festem Kohlendioxid versetzt. Nachdem die tiefrote Farbe verschwunden war, ließ man auf 0° erwärmen, versetzte tropfenweise mit Wasser und ätherte die wäßrige Phase mehrmals aus. Die vereinigten Ätherphasen wurden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 0.9 g (25 % d.Th.) Diphenylcyclopropylmethan (14), das noch eine kleine Menge Diphenylcyclopropylcarbinol (28) enthielt, eine Verunreinigung des Ausgangsmaterials.

Die wäßrige Phase wurde mit 6 N HCl angesäuert, wobei sich ein farbloses Öl abschied, das alsbald kristallisierte. Die weißen Kristalle wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Drierite getrocknet. Es handelte sich um fast reine Diphenylcyclopropylelessigsäure (33) vom Schmp. 137-139.5°; Ausbeute 3.05 g (72 % d.Th.). Eine Analysenprobe wurde einmal aus CCl₄ und zweimal aus Äthanol umkristallisiert und schmolz dann bei 142-143°.

Analyse

C ₁₇ H ₁₆ O ₂	Ber. C	80.93	H	6.39
(252.32)	Gef. C	81.10	H	6.35

Das Kernresonanzspektrum zeigte nur Carboxyl-, Phenyl- und Cyclopropylprotonen im Verhältnis 1:10:5; Vinylprotonen konnten nicht nachgewiesen werden.

C. Carboxylierung in Tetrahydrofuran

Das Diphenylcyclopropylmethylkalium (27) wurde auf die übliche Weise bei 0° dargestellt und zwar aus 2.38 g (10 mMol) Diphenylcyclopropylmethyl-methyl-äther (29) und 1.1 ml (20 mgAtom Kalium) Natrium-Kalium-Legierung in 35 ml THF. Die Carboxylierung erfolgte wie im vorausgehenden Versuch. Die Neutralphase enthielt 0.74 g (35 % d.Th.) eines Gemisches, das nach dem Gaschromatogramm und dem Kernresonanzspektrum aus 65 % Diphenylcyclopropylmethan (14) und 35 % Diphenylcyclopropylcarbinol (31) bestand. Die Ausbeute an reiner Diphenylcyclopropyllessigsäure (33) vom Schmp. 139.5-141° betrug 1.65 g (65 % d.Th.).

D. Kernresonanzspektrum des Diphenylcyclopropylmethylkaliums

Die kaliumorganische Verbindung 27 wurde wie üblich unter Argon dargestellt und zwar aus 4.76 g (20 mMol) Diphenylcyclopropylmethyl-methyl-äther (29) und 2.2 ml (40 mgAtom Kalium) Natrium-Kalium-Legierung in insgesamt 20 ml THF. Nach 0,5 Stdn. bei 0° versetzte man vorsichtig mit 130 g (0.65 gAtom) Quecksilber, um den Überschuß an Alkalimetall in der Lösung zu entfernen, und rührte noch 2 Stdn. Schließlich wurde ca. 1 ml der tiefroten Lösung unter Argon in ein Kernresonanzröhrchen übergeführt, das unter Argon abgeschmolzen wurde. Die Kernresonanzspektren (vgl. Abb. 1) bestätigen, daß es sich bei der metallorganischen Lösung um ein Gemisch aus 75 % Diphenylcyclopropylmethylkalium (27) und 25 % Diphenylcyclopropylmethan (14) handelte. Dieses Verhältnis (3:1) war nach 20 Tagen unverändert.

Phenylmethylcyclopropylcarbinol

Zu der Grignard-Lösung bereitet aus 10.0 g (0.41 gAtom) Magnesiumspänen und 58.0 g (0.41 Mol) Methyljodid in 150 ml

Diäthyläther fügte man unter Eiskühlung tropfenweise 45.3 g (0.31 Mol) Cyclopropyl-phenyl-keton in 50 ml Äther. Man rührte über Nacht bei Raumtemperatur und hydrolysierte dann mit Eiswasser. Der größte Teil des Niederschlages wurde durch Eintropfen von 6 N HCl in Lösung gebracht, um jedoch die Umlagerung des Reaktionsproduktes durch überschüssige Säure zu vermeiden, löste man den letzten Rest des Niederschlages durch Zugabe einer Ammoniumchlorid-Lösung. Die wäßrige Phase wurde noch zweimal ausgeäthert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit Kochsalz-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Lösungsmittels destillierte man den Rückstand (51.0 g) i.Vak., wobei 42.1 g (84 % d.Th.) reines Phenylmethylcyclopropylcarbinol (34) vom Sdp. 78-81°/0.3 Torr erhalten wurden; n_D^{27} 1.5324; Lit.⁹¹⁾ n_D^{20} 1.5370.

Analyse

$C_{11}H_{14}O$	Ber.	C	81.44	H	8.70
(162.23)	Gef.	C	81.30	H	8.74

Nur eine Spur von 1-Phenyl-1-cyclopropyläthylen (35) konnte gaschromatographisch (TCEP-Säule; 150°) nachgewiesen werden. Das Kernresonanzspektrum zeigte Phenyl-Banden, ein Hydroxyl-Singulett, ein Methyl-Singulett sowie Cyclopropylmethin- und Cyclopropylmethylen-Banden.

Phenylmethylcyclopropylmethyl-methyl-äther (36)

6.0 g (37 mMol) Phenylmethylcyclopropylcarbinol (34) ließ man in einer Mischung von 10 ml Methanol und 0.36 ml konz. Schwefelsäure 5 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und versetzte dann mit Wasser. Nach dem Ausäthern der Reaktionsprodukte wurden die vereinigten Ätherextrakte mit Natriumbicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man 6.2 g eines Gemisches, das nach dem Gaschromatogramm (TCEP-Säule; 150°) im wesentlichen aus 40 % 1-Phenyl-1-cyclopropyläthylen (35), 40 % Phenylmethylcyclopropylmethyl-methyl-

äther (36) und 20 % 5-Methoxy-2-phenyl-2-penten (37) bestand. Die Verbindungen wurden kernresonanzspektroskopisch charakterisiert. Die prozentuale Zusammensetzung wurde nicht exakt ermittelt, da ein Testgemisch der drei Substanzen für eine quantitative gaschromatographische Analyse nicht bereitet worden war.

Der reine Äther 36 wurde mit Hilfe der Williamsonmethode folgendermaßen dargestellt: 3.3 g (84.5 mgAtom) Kaliumsand wurden wie üblich unter Stickstoff in 100 ml Benzol mit Hilfe eines hochtourigen Rührers bereitet. Eine Lösung von 13.7 g (84.5 mmol) Phenylmethylcyclopropylcarbinol (34) in 25 ml Benzol wurde tropfenweise hinzugefügt und weiter gerührt bis das Kalium vollständig gelöst war. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. versetzte man mit 25.0 g (176 mmol) Methyljodid und erhitzte unter fortgesetztem Rühren 24 Stdn. am Rückfluß. Das Kaliumjodid wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen. Nach Verjagen der Lösungsmittel destillierte man das Rohprodukt (14.5 g) i.Vak., wobei zwei Fraktionen erhalten wurden:

a) 1.8 g; Sdp. 85-100°/17 Torr

b) 11.8 g; Sdp. 100-108°/17 Torr

Die gaschromatographische Analyse (TCEP-Säule; 150°) ergab, daß das Rohprodukt aus 90 % Phenylmethylcyclopropylmethyl-methyl-äther (36) und 10 % 1-Phenyl-1-cyclopropyl-äthan (39) bestand; Fraktion a) enthielt 75 % des Kohlenwasserstoffs 39 und nur 25 % des Äthers 36, während Fraktion b) fast reinen Phenylmethylcyclopropylmethyl-methyl-äther (36) darstellte; n_D^{27} 1.5131.

Analyse

$C_{12}H_{16}O$	Ber.	C	81.77	H	9.15
(176.26)	Gef.	C	81.80	H	9.02

Das Kernresonanzspektrum war dem des Ausgangscarbinols 34 ähnlich, doch war das Hydroxyl-Singulett durch ein Methoxy-Singulett ersetzt.

Phenylmethylcyclopropylmethylkalium (40)

A. Carboxylierung

Die kaliumorganische Verbindung 40 wurde auf die übliche Weise aus 3.52 g (20 mMol) Phenylmethylcyclopropylmethyl-methyl-äther (36) und 2.75 ml (50 mgAtom Kalium) Natrium-Kalium-Legierung in 55 ml absol. Diäthyläther bereitet, wobei die oben beschriebene Apparatur mit dem hochtourigen Rührer verwendet wurde. Innerhalb weniger Min. nahm die Mischung eine tiefrote Farbe an. Man rührte 0.5 Stdn. bei Eiskühlung und carboxylierte dann wie üblich. Aus der Ätherphase isolierte man 0.78 g Neutralsubstanzen, die nach dem Gaschromatogramm (TCEP-Säule; 150°) und dem Kernresonanzspektrum ein 2 : 1 - Gemisch aus 1-Phenyl-1-cyclopropyl-äthan (39) (Gesamtausbeute 18 % d.Th.) und Phenylmethylcyclopropylcarbinol (34) darstellten.

Die wäßrige Phase wurde mit konz. HCl angesäuert und zweimal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherphasen wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 2.83 g (73.5 % d.Th.) weißer Kristalle vom Schmp. 47-51°, die nach dem Kernresonanzspektrum fast reine Phenylmethylcyclopropylelessigsäure (41) darstellten. Das Kernresonanzspektrum zeigte ein Carboxyl-Singulett, Phenyl-Banden, ein Methyl-Singulett sowie Cyclopropylmethin- und Cyclopropylmethylen-Banden mit den richtigen Intensitäten. Eine Analysenprobe wurde einmal aus wäßrigem Äthanol und zweimal aus CCl₄-Heptan umkristallisiert und schmolz dann bei 71.5-73°.

Analyse

C ₁₂ H ₁₄ O ₂ (190.24)	Ber.	C	75.76	H	7.42
	Gef.	C	75.65	H	7.34

B. Hydrolyse

Die metallorganische Verbindung 40 (20 mMol) wurde wie oben bereitet, jedoch 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die tiefrote Reaktionsmischung wurde mit Eiswasser gekühlt und durch Ein-

tropfen von Wasser hydrolysiert, wobei die Farbe vollständig verschwand. Nach der üblichen Aufarbeitung wie bei den früheren Ansätzen erhielt man 3.0 g Rohprodukt, das zu über 50 % aus 1-Phenyl-1-cyclopropyl-äthan (39) bestand. Gaschromatographisch (TCEP-Säule; 100°) konnten noch 5 Nebenprodukte nachgewiesen werden, 2 in Konzentrationen von jeweils ca. 20 % und 3 von jeweils unter 5 %, die durch Destillation nicht aufgetrennt werden konnten. Das Gemisch zeigte im Kernresonanzspektrum starke Banden olefinischer Protonen, wurde aber sonst nicht weiter untersucht.

Phenylcyclopropylmethyl-methyl-äther (32)

Eine Lösung von 6.0 g (0.04 Mol) Phenylcyclopropylcarbinol (31) in 10 ml Methanol, der 0.36 ml konz. Schwefelsäure enthielt, wurde nach 24-stdg. Stehen bei Raumtemp. mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherphasen wurden mit Natriumbicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers wurde der Rückstand (6.3 g) i.Vak. destilliert, wobei 5.6 g (86.5 % d.Th.) Phenylcyclopropylmethyl-methyl-äther (32) vom Sdp. 105°/18 Torr erhalten wurden; n_D^{25} 1.5098.

Analyse

$C_{11}H_{14}O$	Ber.	C	81.44	H	8.70
(162,23)	Gef.	C	81.60	H	8.66

Das Kernresonanzspektrum zeigte Phenyl-Banden, ein Benzyl-Dublett, ein Methoxy-Singulett sowie Cyclopropylmethin- und Cyclopropylmethylen-Banden.

Phenylcyclopropylmethylkalium (16)

Die kaliumorganische Verbindung 16 wurde wie üblich mit Hilfe eines hochtourigen Rührers unter Stickstoff bereitet und zwar aus 3.24 g (20 mMol) Phenylcyclopropylmethyl-methyl-äther (32) und 2.75 ml (50 mgAtom Kalium) Natrium-Kalium-Legierung in 50 ml absol. Diäthyläther. Die tiefrote Mischung wurde 1 Stde.

bei Eiskühlung gerührt, dann carboxyliert und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Die Neutralsubstanzen (0.34 g) bestanden nach dem Gaschromatogramm und dem Kernresonanzspektrum hauptsächlich aus Benzylcyclopropan (15); außerdem konnte etwas Phenylcyclopropylcarbinol (31) aber nicht einmal eine Spur von Phenylmethylcyclopropylcarbinol (34) gaschromatographisch nachgewiesen werden. Die rohe Phenylcyclopropylelessigsäure (42), 2.96 g (84 % d.Th.), schmolz bei 76-79° und war nach dem Kernresonanzspektrum bereits sehr rein; man erhielt ein Carboxyl-Singulett, Phenyl-Banden, ein Benzyl-Dublett sowie Cyclopropylmethin- und Cyclopropylmethylene-Banden im erwarteten Verhältnis 1:5:1:1:4. Eine Analysenprobe schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wäßrigem Äthanol und aus CCl₄ bei 92-93°.

Analyse

C ₁₁ H ₁₂ O ₂	Ber.	C	74.98	H	6.86
(176.22)	Gef.	C	74.84	H	6.86

Cyclopropylcarbinol

Die Darstellung erfolgte durch Reduktion von Cyclopropan-carbonsäureäthylester mit Lithiumaluminiumhydrid⁹²).

Cyclopropylmethylbromid (3)

Die Darstellung erfolgte durch Einwirkung von Phosphortribromid auf Cyclopropylcarbinol in Diäthyläther bei -70°⁹³).

Cyclopropylmethyl-phenyl-äther (43)

Die Darstellung erfolgte durch Kochen von Cyclopropylmethylbromid (3) mit Phenol und Kaliumcarbonat in Aceton⁹⁴).

Spaltung von Cyclopropylmethyl-phenyl-äther (43)

A. Mit Lithium

In einem 50 ml-Zweihalskolben mit Magnetührer wurden unter Stickstoff 1.48 g (10 mMol) Cyclopropylmethyl-phenyl-äther

(43) in 15 ml absol. THF mit 1.0 g (144 mgAtom) Lithiumschnitzel 0.5 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Da keinerlei Reaktion festzustellen war, setzte man einige Kristalle Biphenyl³²⁾ als Katalysator zu. Schon nach wenigen Min. entstand eine tiefrote Lösung, die einen positiven Gilman-Test⁹⁵⁾ zeigte. Man kochte etwa 2.5 Stdn. am Rückfluß und rührte dann über Nacht bei Raumtemp. weiter. Die Reaktionsmischung wurde in einem Aceton-Trockeneis-Bad gekühlt und wie üblich mit gepulvertem Trockeneis carboxyliert, wobei die Farbe verschwand. Nachdem sich die Mischung auf über 0° erwärmt hatte, filtrierte man durch Glaswolle vom überschüssigen Lithium in einen Scheidetrichter mit Wasser und wusch mehrmals mit THF nach. Die trübe Mischung wurde mit Äther versetzt und mit 2 N HCl angesäuert, wobei zwei klare Phasen entstanden. Die wäßrige Phase wurde noch zweimal ausgeäthert und dann verworfen. Die vereinigten organischen Phasen schüttelte man mehrmals mit Sodalösung und dann mit 2 N NaOH aus, wusch mit Kochsalz-Lösung neutral und trocknete über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 0.053 g Neutralsubstanzen, die nach dem Gaschromatogramm (Silikonfett-Säule; 150°) hauptsächlich Ausgangsmaterial (43) enthielten.

Die NaOH-Phase wurde unter Eiskühlung und magnetischem Rühren mit konz. HCl angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Die vereinigten Ätherphasen wurden mit Kochsalz-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Lösungsmittels hinterblieben 0.412 g (4.4 mMol = 88 % d.Th.) kristallisiertes Phenol, das gaschromatographisch und kernresonanzspektroskopisch identifiziert wurde.

Aus der Soda-Phase erhielt man auf dieselbe Weise 0.536 g (2.8 mMol = 56 % d.Th.) einer Säure, bei der es sich nach dem Kernresonanzspektrum um o-Cyclopropylmethoxy-benzoesäure (45) handeln konnte: Carboxyl-Singulett, Phenyl-Banden, Methylen-Dublett sowie Cyclopropylmethin- und Cyclopropylmethylen-Banden. Die rohe Säure wurde mit Diazomethan verestert, wobei gaschromatographisch reiner o-Cyclopropylmethoxy-benzoesäuremethylester (45a) gebildet wurde, identisch mit einem später zu beschreibenden Vergleichspräparat.

Der rohe Ester wurde vor der C-H-Bestimmung in einem Kragenkölbchen unter Ölvakuum mikrodestilliert.

Analyse

$C_{12}H_{14}O_3$	Ber. C	69.88	H	6.84
(206.24)	Gef. C	69.66	H	6.90

Das Kernresonanzspektrum war dem der Säure sehr ähnlich, die Carboxyl-Bande war durch ein Methoxy-Singulett ersetzt.

Bei einem weiteren Ansatz mit der dreifachen Menge Cyclopropylmethyl-phenyl-äther (43) verband man den Rückflußkühler der Apparatur mit einer Kühlfalle, die mit fl. Stickstoff gekühlt wurde, und verdrängte die gasförmigen Reaktionsprodukte mit einem langsamen Stickstoffstrom in die Kühlfalle. Man versetzte das Kondensat mit CCl_4 und TMS, ließ auftauen und überführte in ein Kernresonanzröhrchen. Kernresonanzspektroskopisch war lediglich 1-Buten und THF sowie eine Spur Äthylen nachweisbar, kein Methylcyclopropan. Die Probe wurde auch gaschromatographisch untersucht (Silikonfett-Säule; 20°); sie enthielt lediglich 1-Buten, TMS, THF und CCl_4 .

Bei einem weiteren Ansatz (30 mmol) wurden die gasförmigen Produkte durch eine Frittenwaschflasche geleitet, die 4.0 g (25 mmol) Brom in 25 ml CCl_4 enthielt. Nachdem die Brom-Lösung entfärbt war, wurde sie mit Natriumbicarbonat-Lösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man 3.8 g rohes 1,2-Dibrombutan, das noch etwas Äthylenbromid enthielt. Bei der Destillation i. Vak. ließ sich das Äthylenbromid abtrennen und man erhielt 1.42 g (7 mmol = 46 % d. Th.) reines 1,2-Dibrombutan, identisch mit einem Vergleichspräparat⁹⁶⁾. Auch im Rohprodukt ließ sich außer diesen beiden Dibromiden gaschromatographisch keine weitere Substanz nachweisen.

B. Mit Natrium-Kalium-Legierung

In einem 50 ml-Dreihalskolben mit Magnetührer, Tropftrichter, Stickstoff-Einleitungsrohr und Rückflußkühler, verbunden

mit einer Kühlfalle (gekühlt mit fl. Stickstoff) tropfte man 3.0 g (20 mMol) Cyclopropylmethyl-phenyl-äther (43), gelöst in 15 ml absol. THF, in eine turbinierte Mischung von 2.2 ml (40 mgAtom Kalium) Natrium-Kalium-Legierung und 15 ml THF ein. Da bei Raumtemp. keine Reaktion festzustellen war, kochte man 2 Stdn. am Rückfluß, wobei zunächst Gelbfärbung später Rotfärbung festzustellen war und etwa die Hälfte des Metalls verbraucht wurde. Der Gilman-Test⁹⁵⁾ war jedoch negativ. Zur Vernichtung des Alkalimetall-Überschusses trug man nach dem Abkühlen vorsichtig einige ml Quecksilber ein, wobei unter heftiger Reaktion ein fester Amalgam-Kuchen entstand, von dem abdekantiert werden konnte. Dann wurde mit Wasser und Äther versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Man erhielt 1.48 g (50 %) einer Neutralsubstanz, die sich sowohl gaschromatographisch (Silikonfett-Säule; 175°) als auch kernresonanzspektroskopisch als reine Ausgangsverbindung (43) erwies. Aus der alkalischen Phase isolierte man 0.73 g (7.8 mMol = 39 % d.Th.) kristallisiertes Phenol.

Der Inhalt der Kühlfalle wurde mit CCl_4 und TMS versetzt und nach dem Auftauen in ein Kernresonanzröhrchen übergeführt. Wiederum konnte kein Methylcyclopropan nachgewiesen werden, doch war diesmal neben den Hauptsubstanzen 1-Buten und THF auch etwas 2-Buten nachweisbar, sowie wiederum eine Spur Äthylen. Gaschromatographisch (Silikonfett-Säule; 20°) zeigte sich, daß das 2-Penten sowohl in der cis-Form als auch in der trans-Form vorlag. Die anderen Komponenten: 1-Buten, THF, TMS und CCl_4 waren im Gaschromatogramm ebenfalls sehr gut nachweisbar.

Umsetzung von Cyclopropylmethyl-phenyl-äther mit Phenyllithium

1.5 g (10 mMol) Cyclopropylmethyl-phenyl-äther (43) in 10 ml absol. THF wurden mit 10 ml (11 mMol) einer ätherischen 1.1 N Phenyllithium-Lösung versetzt und 3 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach Stehen über Nacht bei Raumtemp. wurde die tiefrote Lösung wie üblich carboxyliert, wobei Entfärbung eintrat. Nach der üblichen Aufarbeitung isolierte man 0.66 g an Neutralsubstanzen, die nach dem Gaschromatogramm (Silikonfett-Säule;

150°) und dem Kernresonanzspektrum aus 84 % Ausgangsverbindung (43) und 16 % Biphenyl (aus dem Phenyllithium) bestanden. Die teilweise kristallisierte Säure (1.30 g) bestand nach dem Kernresonanzspektrum aus 69 % o-Cyclopropylmethoxy-benzoesäure (45) und 31 % Benzoesäure. Nach dem Verestern mit Diazomethan konnten die beiden Komponenten in Form ihrer Methylester auch gaschromatographisch (Silikonfett-Säule; 200°) charakterisiert werden.

Umsetzung von Cyclopropylmethyl-phenyl-äther mit n-Butyllithium

Wie im letzten Versuch wurden 1.5 g (10 mMol) Cyclopropylmethyl-phenyl-äther (43) in 10 ml absol. THF mit 10 ml (13 mMol) einer ätherischen 1.3 N n-Butyllithium-Lösung versetzt und 2.5 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Carboxylieren wie üblich. Die Neutralsubstanz (0.32 g = 21 % d.Th.) erwies sich als reines Ausgangsmaterial (43). Außerdem isolierte man 1.22 g (6.4 mMol = 64 % d.Th.) einer Säure, bei der es sich nach dem Kernresonanzspektrum um reine o-Cyclopropylmethoxybenzoesäure (45) handelte. Nach dem Verestern mit Diazomethan wurde die Reinheit auch gaschromatographisch (Silikonfett-Säule; 200°) bestätigt. Der Ester war identisch mit dem im nächsten Versuch dargestellten Vergleichspräparat.

Darstellung von o-Cyclopropylmethoxy-benzoesäuremethylester (45a)

In die magnetisch gerührte Mischung von 7.0 g (46 mMol) Salicylsäuremethylester (46), 6.4 g (46.3 mMol) Kaliumcarbonat und 10 ml Aceton trug man bei Eiskühlung 6.24 g (46 mMol) Cyclopropylmethylbromid (3) ein und erhitzte dann 18 Stdn. am Rückfluß. Nach Zugabe von Wasser und Äther wurde die wäßrige Phase nochmals ausgeäthert; die vereinigten Ätherphasen schüttelte man mehrmals mit 2 N NaOH aus, wusch mit Kochsalz-Lösung neutral und trocknete über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers stellte man im Rohprodukt (4.3 g) gaschromatographisch (Silikonfett-Säule; 200°) eine tiefersiedende Verunreinigung fest, die durch Destillation i.Vak. weitgehend entfernt

werden konnte. Man erhielt 3 Fraktionen:

- a) 0.23 g; Sdp. 79-82°/0.01 Torr
- b) 0.68 g; Sdp. 82-88°/0.01 Torr
- c) 2.35 g; Sdp. 88-93°/0.01 Torr

Fraktion c) war gaschromatographisch und IR-spektroskopisch identisch mit dem oben aus Cyclopropylmethyl-phenyl-äther (43) erhaltenen Produkt 45a.

Spaltung von Anisol mit Alkalimetallen in THF

A. Mit Lithium

3.25 g (30 mMol) Anisol wurden unter Stickstoff mit 1.0 g (144 mgAtom) Lithiumschnitzeln in 20 ml absol. THF 1 Stde. am Rückfluß erhitzt. Da hierbei keinerlei Reaktion festzustellen war, gab man 0.15 g (1 mMol) Biphenyl zu, wobei sofort eine tief rotviolette Färbung auftrat; der Gilman-Test⁹⁵⁾ fiel positiv aus. Nach weiteren 2 Stdn. Rückfluß wurde wie üblich carboxyliert und aufgearbeitet. Man erhielt 1.28 g Neutralsubstanzen, bei denen es sich nach dem Gaschromatogramm (Silikonfett-Säule; 100°) im wesentlichen um Ausgangsmaterial und etwas Triphenylcarbinol handelte. Aus der NaOH-Phase isolierte man 1.02 g (10.9 mMol = 73 % d.Th.) Phenol in fast farblosen Kristallen. Die Soda-Phase enthielt 1.1 g (7.2 mMol = 48 % d.Th.) rohe o-Methoxy-benzoesäure vom Schmp. 76-99.5°, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 98-101° schmolz und mit einem authentischen Vergleichspräparat, dargestellt aus Anisol und Butyllithium, keine Schmelzpunktsdepression zeigte. Auch das Kernresonanzspektrum war mit einem in der Literatur⁹⁷⁾ beschriebenen identisch.

B. Mit Natrium-Kalium-Legierung

2.2 g (20 mMol) Anisol wurden mit 1.1 ml (20 mgAtom Kalium) (Überschuß!) Natrium-Kalium-Legierung in 20 ml absol. THF einige Zeit am Rückfluß gekocht. Da außer einer schwachen Braunfärbung nichts festzustellen war, setzte man etwas Biphenyl zu, wobei sofort eine intensive Grünfärbung auftrat, die später nach rot

umschlug. Nach dem Kochen über Nacht isolierte man bei der üblichen Aufarbeitung 0.55 g (5 mMol = 25 % d.Th.) Ausgangsmaterial und 1.09 g (11.5 mMol = 57.5 % d.Th.) Phenol in fast farblosen Kristallen. Nur 0.1 g einer unbekannten, vermutlich polymeren Säure fiel in Form eines roten Glases an.

Umsetzung von Anisol mit n-Butyllithium

3.25 g (30 mMol) Anisol in 20 ml absol. THF wurden mit 25 ml (34 mMol) einer ätherischen 1.35 N n-Butyllithium-Lösung versetzt und 2 Tage am Rückfluß erhitzt. Danach wurde die dunkelgelbe Reaktionsmischung wie üblich carboxyliert und aufgearbeitet. Die Neutralsubstanzen (0.90 g), weiße Kristalle vom Schmp. 98.5-171°, bestanden nach dem Kernresonanzspektrum aus 31 % Anisol, 41 % 2,2-Dimethoxy-benzophenon und 28 % Tris-o-Anisylcarbinol. Durch Umkristallisieren aus CCl_4 konnte man das Carbinol auf über 90 % anreichern, man erhielt 86 mg vom Schmp. 168-179.5° (Lit.⁹⁸) Schmp. 181°. Aus der Mutterlauge isolierte man 60 mg des reinen Ketons in schönen, weißen Kristallen vom Schmp. 98-102° (Lit.⁹⁹) Schmp. 98°).

Aus der alkalischen Phase erhielt man 2.83 g (18.5 mMol = 62 % d.Th.) rohe o-Methoxy-benzoesäure vom Schmp. 90-100.5°, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 98-101° schmolz (Lit.¹⁰⁰) Schmp. 98.5°; Reinausbeute 2.25 g (14.8 mMol = 49.5 % d.Th.) weiße Nadeln. Bereits das Rohprodukt war frei von Valeriansäure! In reinem Diäthyläther als Lösungsmittel war bei dieser Reaktion nur eine Ausbeute von 19 % erreicht worden³⁴).

Dicyclopropylphenylcarbinol (49)

Zu der Grignard-Lösung, dargestellt aus 94.2 g (0.6 Mol) Brombenzol und 14.6 g (0.6 gAtom) Magnesium in 175 ml absol. Äther, fügte man unter Argon tropfenweise 58.0 g (0.5 Mol) Dicyclopropylketon (48) in 50 ml Äther. Die Mischung, in der sich ein weißer Niederschlag gebildet hatte, wurde 2 Stdn. gerührt und dann über Nacht stehen gelassen. Nach der Hydrolyse

mit Eis und Ammoniumchlorid-Lösung ätherte man die wäßrige Phase nochmals aus, wusch die vereinigten organischen Phasen mit Kochsalz-Lösung und trocknete über Natriumsulfat. Der Äther wurde verjagt und der Rückstand (95.7 g) i.Vak. destilliert, wobei die mittlere Fraktion nach dem Gaschromatogramm und dem Kernresonanzspektrum aus reinem Dicyclopropylphenylcarbinol (49) bestand; Ausbeute 67.2 g (72 % d.Th.); Sdp. 97-98°/0.2 Torr; n_D^{26} 1.5435.

Analyse

$C_{13}H_{16}O$	Ber.	C	82.93	H	8.57
(188.27)	Gef.	C	83.09	H	8.50

Das Kernresonanzspektrum zeigte Phenyl-Banden, ein Hydroxyl-Singulett, sowie Cyclopropylmethin- und Cyclopropylmethylen-Banden.

Dicyclopropylphenylmethyl-methyl-äther (50)

10.0 g (0.255 gAtom) Kaliumsand wurden auf die übliche Weise mit Hilfe eines hochtourigen Rührers in 250 ml Benzol unter Argon bereitet. Nach vorsichtiger Zugabe von 47.0 g (0.25 Mol) Dicyclopropylphenylcarbinol (49) in 50 ml Benzol rührte man noch, bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, ließ auf Raumtemp. abkühlen, versetzte mit 71.0 g (0.5 Mol) Methyljodid und erhitze 24 Stdn. am Rückfluß. Die Reaktionsmischung wurde gekühlt, der Kaliumjodid-Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit Äther gewaschen. Nach Verjagen der Lösungsmittel wurde der Rückstand (49.5 g) i.Vak. destilliert und lieferte 38.6 g (76.5 % d.Th.) gaschromatographisch reinen Dicyclopropylphenylmethyl-methyl-äther (50) vom Sdp. 142-145°/20 Torr; n_D^{26} 1.5268.

Analyse

$C_{14}H_{18}O$	Ber.	C	83.12	H	8.97
(202.30)	Gef.	C	82.96	H	8.97

Das Kernresonanzspektrum zeigte zwei Gruppen von Phenyl-Banden, ein Methoxy-Singulett, sowie Cyclopropyl-Banden, bei denen eine Unterscheidung zwischen Methin- und Methylenprotonen nicht möglich war.

Dicyclopropylphenylmethylkalium (51)

A. Hydrolyse

Die kaliumorganische Verbindung 51 wurde wie üblich unter Argon bereitet und zwar aus 4.05 g (20 mMol) Dicyclopropylphenylmethyl-methyl-äther (50) und 2.75 ml (50 mgAtom Kalium) Natrium-Kalium-Legierung in 55 ml absol. Diäthyläther, indem 0.5 Stdn. mit einem hochoffenen Rührer bei Eiskühlung gerührt wurde. Die tiefrote Reaktionsmischung wurde tropfenweise mit Wasser versetzt, wobei vollständige Entfärbung eintrat. Die übliche Aufarbeitung lieferte 3.4 g Rohprodukt, das aus 95 % Dicyclopropylphenylmethan (52) und 5 % Ausgangsmaterial (50) bestand. Die Destillation i. Vak. lieferte 2.6 g (75.5 % d. Th.) reines Dicyclopropylphenylmethan (52) vom Sdp. 120-121°/20 Torr; n_D^{27} 1.5210.

Analyse

$C_{13}H_{16}$	Ber.	C	90.64	H	9.36
(172.27)	Gef.	C	90.40	H	9.52

Das Kernresonanzspektrum zeigte Phenyl-Banden, ein verzerrtes Benzyl-Triplett, das die Cyclopropylmethin-Banden teilweise überdeckte, und Cyclopropylmethylen-Banden.

B. Carboxylierung

Ein anderer Ansatz der metallorganischen Verbindung 51 (20 mMol) wurde mit Aceton-Trockeneis gekühlt und mit festem Kohlendioxid behandelt. Die übliche Aufarbeitung lieferte 0.7 g (20 % d. Th.) Neutralprodukte, nach dem Gaschromatogramm und dem Kernresonanzspektrum bestehend aus etwa gleichen Teilen an Ausgangsmaterial (50), Dicyclopropylphenylmethan (52) und Dicyclopropylphenylcarbinol (49).

Aus der wäßrig-alkalischen Phase isolierte man 3.47 g (80 % d.Th.) Dicyclopropylphenylelessigsäure (53) als farbloses Öl, das alsbald kristallisierte und dann bei 118-123° schmolz. Zweimaliges Umkristallisieren aus CCl_4 lieferte eine Analysenprobe vom Schmp. 123.5-125°.

Analyse

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$	Ber.	C	77.75	H	7.46
(216.28)	Gef.	C	77.74	H	7.39

Das Kernresonanzspektrum zeigte ein Carboxyl-Singulett, Phenyl-Banden, sowie Cyclopropylmethin- und Cyclopropylmethylen-Banden.

Umsetzung von γ,γ -Diphenylallylmethylquecksilberbromid (56) mit Natrium-Kalium-Legierung

In eine Suspension von 1.1 ml (20 mgAtom Kalium) Natrium-Kalium-Legierung in 20 ml THF tropfte man bei Eiskühlung unter hochtourigem Rühren eine Lösung von 1.01 g (2.07 mMol) γ,γ -Diphenylallylmethylquecksilberbromid (56)⁵⁾ in 15 ml THF unter Argon ein. Die Reaktionsmischung wurde zunächst schwarz, nahm aber dann bald eine braunrote Farbe an. Nach 0.5 Stdn. wurde wie üblich carboxyliert, wobei die Farbe verschwand. Die Aufarbeitung lieferte 59 mg (14 % d.Th.) Neutralprodukte, nach dem Gaschromatogramm (Ucon-Polar-Säule; 200°) bestehend aus 85 % Diphenylcyclopropylmethan (14), 7 % Diphenylcyclopropylcabinol (28), 1 % 1,1-Diphenyl-1-buten (55) und 3 % 1-Phenyl-3,4-dihydronaphthalin (57). An elementarem Quecksilber konnten 0.31 g (75 % d.Th.) gefunden werden.

Aus der wäßrig-alkalischen Phase isolierte man 0.44 g rohe Diphenylcyclopropylelessigsäure (33) vom Schmp. 131-136°. Einmaliges Umkristallisieren aus CCl_4 erhöhte den Schmp. auf 138-139.5° (Mischprobe!). Das Kernresonanzspektrum der Mutterlauge zeigte, daß keine γ,γ -Diphenylallylessigsäure (67) enthalten war. Nach den Kernresonanzspektren betrug die Ausbeute an 33 etwa 80 % d.Th.

Umsetzung von Dicyclopropylphenylmethylkalium (51) mit
Magnesiumbromid

Die metallorganische Verbindung 51 wurde wie üblich mit Hilfe eines hochtourigen Rührers unter Argon dargestellt und zwar aus 4.05 g (20 mMol) Dicyclopropylphenylmethyl-methyl-äther (50) in 5 ml absol. Diäthyläther und 2.2 ml (40 mgAtom Kalium) Natrium-Kalium-Legierung in 50 ml Äther; Reaktionszeit 0.5 Stdn. bei 0°.

In einem zweiten 100 ml-Dreihalskolben mit Magnetührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurde - ebenfalls unter Argon - eine Magnesiumbromid-Lösung in Diäthyläther bereitet, indem man 7.5 g (40 mMol) 1,2-Dibromäthan mit 1.22 g (50 mgAtom) Magnesiumspänen in 20 ml Äther zur Reaktion brachte. Die Magnesiumbromid-Lösung wurde durch einen Glaswollepfropfen unter Argon direkt in die metallorganische Lösung filtriert, wobei die tiefrote Farbe sofort verschwand. Die blaßgelbe Reaktionsmischung wurde wie üblich carboxyliert. Man erhielt 0.96 g Neutralsubstanzen, die nach dem Gaschromatogramm (TCEP-Säule; 150°) und dem Kernresonanzspektrum aus 10 % 1-Phenyl-1-cyclopropyl-n-butan (61), 30 % 1-Phenyl-1-cyclopropyl-1-buten (60), 30 % Dicyclopropylphenylmethan (52) und 30 % Ausgangsmaterial (50) bestanden. Nur Spuren von Dicyclopropylphenylcarbinol (49) und einer unbekannten Verunreinigung konnten nachgewiesen werden.

Aus der wäßrig-alkalischen Phase isolierte man 3.02 g (70 % d.Th.) 5-Phenyl-5-cyclopropyl-4-pentensäure (59) vom Sdp. 160-162°/ 0.2 Torr; n_D^{27} 1.5475.

Analyse

$C_{14}H_{16}O_2$	Ber.	C	77.75	H	7.46
(216.28)	Gef.	C	77.82	H	7.53

Das Kernresonanzspektrum zeigte ein Carboxyl-Singulett, Phenyl-Banden, ein Vinyl-Triplett, sowie Cyclopropylmethin- und Cyclopropylmethylen-Banden. Die Signale der α - und β -Methylenprotonen überdeckten sich und bildeten eine breite Bande.

Die gleichen Produkte erhielt man aus der auf unabhängigem Wege aus 4-Brom-1-phenyl-1-cyclopropyl-1-buten (62) dargestellten Grignard-Verbindung. Das Bromid 62 wurde in schlechter Ausbeute bei der Einwirkung von Phosphortribromid auf Dicyclopropylphenylcarbinol (49) erhalten; das Hauptprodukt bei dieser Reaktion war 1,7-Dibrom-4-phenyl-3-hepten.

Umsetzung von Dicyclopropylphenylmethykalium (51) mit Lithiumbromid

Die metallorganische Verbindung 51 (20 mMol) wurde wie oben bereitet. In einem zweiten 100 ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurde durch Umsetzung von 7.5 g (40 mMol) 1,2-Dibromäthan mit 0.7 g (0.1 gAtom) Lithiumdraht in ca. 40 ml Äther eine Lithiumbromid-Suspension bereitet - ebenfalls unter Argon. Diese Suspension dekantierte man unter Argon vom überschüssigen Lithium direkt in die kaliumorganische Verbindung 51, wobei die tiefrote Farbe sofort verschwand. Bei der Aufarbeitung wie oben erhielt man 1.45 g Neutralsubstanzen und 2.55 g (60 % d.Th.) 5-Phenyl-5-cyclopropyl-4-pentensäure (59). Die Analyse mit Hilfe der Gaschromatographie (TCEP-Säule; 150°) und der Kernresonanzspektroskopie ergab, daß die Neutralsubstanzen aus 1 % 1-Phenyl-1-cyclopropyl-n-butan (61), 50 % 1-Phenyl-1-cyclopropyl-1-buten (60), 20 % Dicyclopropylphenylmethan (52), 25 % Dicyclopropylphenylmethyl-methyl-äther (50) und 4 % Dicyclopropylphenylcarbinol (49) bestanden.

Von den Neutralsubstanzen wurden 1.0 g in 25 ml Äther unter Argon mit 1.5 ml Natrium-Kalium-Legierung und Wasser behandelt. Die wäßrige Phase ätherte man noch zweimal aus, wusch die vereinigten organischen Phasen mit Kochsalz-Lösung und trocknete über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels konnte gezeigt werden, daß im Reaktionsprodukt (0.91 g) das gesamte 1-Phenyl-1-cyclopropyl-1-buten (60) zu 1-Phenyl-1-cyclopropyl-n-butan (61) reduziert worden war.

Umsetzung von Diphenylcyclopropylmethylkalium (27) mit Kalignost

Die kaliumorganische Verbindung 27 wurde wie üblich unter Argon dargestellt und zwar aus 2.38 g (10 mMol) Diphenylcyclopropylmethyl-methyl-äther (29) in 5 ml THF und 1.1 ml (20 mgAtom Kalium) Natrium-Kalium-Legierung in 30 ml THF. Die tiefrote Farbe der Lösung veränderte sich nicht, als man eine Lösung von 7.2 g (21 mMol) Kalignost³⁸⁾ (Natriumtetraphenylborat) in 30 ml THF eintrug, obwohl die sofortige Abscheidung von Kaliumtetraphenylborat bewies, daß die natriumorganische Verbindung 64a gebildet worden war. Die Reaktionsmischung wurde 1 Stde. bei 0° gerührt und dann wie üblich carboxyliert. Man versetzte mit Wasser und Äther und saugte das Kaliumtetraphenylborat (7.03 g = 98 % d.Th.) ab. Aus der Mutterlauge erhielt man noch einmal 0.34 g Kaliumtetraphenylborat sowie 0.63 g (30 % d.Th.) Neutralsubstanzen, bestehend aus 80 % Diphenylcyclopropylmethan (14) und 20 % Diphenylcyclopropylcarbinol (28).

Die wäßrig-alkalische Phase lieferte 1.62 g (65 % d.Th.) Diphenylcyclopropylelessigsäure (33) vom Schmp. 139.5-141°.

Ein anderer Ansatz wurde nach Zugabe der Kalignost-Lösung 63 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und dann wie oben aufgearbeitet. Neben 7.3 g (100 % d.Th.) Kaliumtetraphenylborat erhielt man 1.11 g (53 % d.Th.) Neutralsubstanzen, bestehend aus 45 % Diphenylcyclopropylmethan (14), 30 % 1,1-Diphenyl-1-buten (55), 15 % Diphenylcyclopropylcarbinol (28) und 10 % 1,1-Diphenyl-n-butan (65). Nur 0.91 g einer unbekannten Säure waren entstanden.

Spaltung von Diphenylcyclopropylmethyl-methyl-äther mit Natrium

2.59 g (10.9 mMol) Diphenylcyclopropylmethyl-methyl-äther (29) und 4.0 g (175 mgAtom) Natriumstückchen wurden mit einem hochtourigen Rührer 65 Stdn. bei Raumtemp. in 50 ml absol. Äther unter Argon gerührt. Die tiefbraune Reaktionsmischung wurde wie üblich carboxyliert und aufgearbeitet, doch konnte keine Säure isoliert werden. Die Neutralsubstanzen (2.31 g) bestanden nach dem Gaschromatogramm und dem Kernresonanzspektrum aus 40 % Ausgangsmaterial (29), 15 % Diphenylcyclopropylmethan (14), 35 %

1,1-Diphenyl-1-buten (55) und 10 % 1,1-Diphenyl-n-butan (65).

Umsetzung von Diphenylcyclopropylmethan (14) mit Natriumhydrid

Eine Mischung aus 2.08 g (10 mMol) Diphenylcyclopropylmethan (14) und 1.0 g (23 mMol) Natriumhydrid (55 % in Öl, durch Waschen mit Pentan vom Öl befreit) in 10 ml THF wurde nach Zugabe einiger Tropfen tert.-Butanol als Katalysator 48 Stdn. bei Raumtemp. unter Argon magnetisch gerührt, wobei keinerlei Farbänderung festzustellen war. Man erhitzte 6 Stdn. am Rückfluß, wobei Rotfärbung auftrat, und carboxylierte dann wie üblich (Entfärbung!). Die Neutralsubstanzen (1.83 g = 88 % d.Th.) bestanden aus 65 % Ausgangsmaterial (14), 20 % 1,1-Diphenyl-1-buten (55) und 13 % 1,1-Diphenyl-n-butan (65). Aus der wäßrigen Phase erhielt man nur 0.18 g einer unbekannten Säure.

γ,γ -Diphenylallylmethylolithium (66b)

A. Carboxylierung

Diphenylcyclopropylmethylkalium (27) wurde wie üblich mit Hilfe eines hochoberigen Rührers unter Argon dargestellt und zwar aus 4.76 g (20 mMol) Diphenylcyclopropylmethyl-methyl-äther (29) und 2.2 ml (40 mgAtom Kalium) Natrium-Kalium-Legierung in 55 ml absol. Diäthyläther; Reaktionszeit 0.5 Stdn. bei 0°.

4.85 g (56 mMol) Lithiumbromid (bis zur Gewichtskonstanz über Phosphorpentoxid bei 110°/0.1 Torr getrocknet) wurden in einem Kolben mit Gaseinleitungsrohr unter Argon gewogen und dann durch einen Kunststoffschlauch direkt in die metallorganische Reaktionsmischung 27 eingetragen. Innerhalb von 10 Min. war die tiefrote Farbe der Lösung in braun umgeschlagen. Nachdem die Mischung 1.5 Stdn. im Eisbad gerührt worden war, carboxylierte man wie üblich. Bei der üblichen Aufarbeitung isolierte man 1.15 g (25 % d.Th.) Neutralsubstanzen, bestehend aus 63 % Diphenylcyclopropylmethan (14), 28 % 1,1-Diphenyl-1-buten (55) und 9 % Diphenylcyclopropylcarbinol (28). Ausgangsmaterial (29) oder andere Verunreinigungen konnten nicht nachgewiesen werden.

Aus der wäßrig-alkalischen Phase erhielt man beim Ansäuern mit konz. HCl 3.63 g (72 % d.Th.) fast weiße Kristalle vom Schmp. 61-76°, bei denen es sich nach dem Kernresonanzspektrum um γ,γ -Diphenylallylessigsäure (67) handelte. Nach dem Umkristallisieren aus n-Hexan lag der Schmp. bei 78-81° und zeigte beim Zumischen einer authentischen Probe⁵⁾ keine Depression. Selbst in der rohen Säure konnten kernresonanzspektroskopisch nicht einmal Spuren von Cyclopropanprotonen nachgewiesen werden.

B. Deuterolyse

Die lithiumorganische Verbindung 66b wurde wie oben bereit-
tet und zwar aus 2.38 g (10 mMol) Diphenylcyclopropylmethyl-
methyl-äther (29) und 1.1 ml (20 mgAtom Kalium) Natrium-Kalium-
Legierung in 35 ml absol. Diäthyläther unter Zugabe von 33 g
(38 mMol) Lithiumbromid. Man rührte 1.5 Stdn. bei 0° und hydro-
lysierte dann durch vorsichtige Zugabe von 5 ml Deuteriumoxid.
Die braune Farbe, vermutlich verursacht durch feinverteilt
Lithium, das durch die Umsetzung von Lithiumbromid mit dem über-
schüssigen Alkalimetall gebildet worden war, verschwand voll-
ständig. Nach Zugabe von Wasser ätherte man zweimal aus, wusch
die vereinigten organischen Phasen mit Kochsalz-Lösung und trock-
nete über Natriumsulfat. Nach Verjagen des Lösungsmittels hinter-
blieben 2.07 g einer farblosen Flüssigkeit, die nach dem Gas-
chromatogramm (Ucon-Polar-Säule; 200°) und dem Kernresonanz-
spektrum aus 25 % deuteriumfreiem Diphenylcyclopropylmethan (14),
70 % 1,1-Diphenyl-1-buten-4-d (12) und 5 % Diphenylcyclopropyl-
carbinol (28) - einer Verunreinigung des Ausgangsmaterials -
bestand.

C. Umsetzung mit Quecksilber

Diphenylcyclopropylmethylkalium (27) wurde wie oben aus
2.38 g (10 mMOL) Diphenylcyclopropylmethyl-methyl-äther (29)
und 1.1 ml (20 mgAtom Kalium) Natrium-Kalium-Legierung in 20 ml
Äther unter Argon bereit. Nach 0.5 Stdn. bei Eiskühlung fügte
man 100 g (0.5 gAtom) Quecksilber zu und rührte noch 2 Stdn. bei

0° weiter. Schließlich wurden unter Argon 2.6 g (30 mmol) trockenes Lithiumbromid eingetragen, wobei die tiefrote Farbe innerhalb von 10 Min. über orange nach grün und schließlich nach grau umschlug. Dann gab man 40 ml THF zu, es trat jedoch kein weiterer Farbwechsel ein. Nach weiteren 1.5 Std. bei 0° carb-oxylierte man wie üblich, erhielt aber keine Säure. Das Rohprodukt (2.71 g) bestand nach dem Kernresonanzspektrum aus 36 % Diphenylcyclopropylmethan (14), 4 % Diphenylcyclopropylcarbinol (28) und 60 % Bis-(γ,γ -diphenylallylmethyl)-quecksilber (68). Die Mischung wurde i. Vak. erhitzt, wobei ein Teil destillierte, die Hauptmenge jedoch pyrolysierte. Man erhielt 3 Fraktionen:

- a) 0.605 g; Sdp. 76-85°/0.05 Torr
- b) 0.287 g; Badtemp. 200°/0.05 Torr
- c) 0.421 g; Badtemp. 250°/0.05 Torr

Nach dem Gaschromatogramm (Ucon-Polar-Säule; 200°) und dem Kernresonanzspektrum bestand Fraktion a) aus 85 % Diphenylcyclopropylmethan (14) und 15 % 1,1-Diphenyl-1-buten (55). Fraktion b) enthielt etwas metallisches Quecksilber und bestand hauptsächlich aus Pyrolyseprodukten, nämlich 45 % 1,1-Diphenyl-1-buten (55), 39 % 1,1-Diphenyl-1,3-butadien (69), 10 % Diphenylcyclopropylmethan (14) und 6 % Diphenylcyclopropylcarbinol (28). Nun wurde die Pyrolyse unterbrochen, um von dem Rückstand ein Kernresonanzspektrum aufzunehmen, das die Anwesenheit der quecksilberorganischen Verbindung 68 bestätigte; es zeigte eine Phenyl-Bande, ein Vinyl-Triplett, ein β -Methylen-Quartett und ein α -Methylen-Triplett. Die Fraktion c) enthielt 57 mg Quecksilber und bestand ausschließlich aus 35 % 1,1-Diphenyl-1-buten (55), 35 % 1,1-Diphenyl-1,3-butadien (69), 28 % 1-Phenyl-3,4-dihydronaphthalin (57) und 2 % 1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (70). Diphenylcyclopropylmethan (14) konnte in dieser Fraktion nicht nachgewiesen werden.

Ein Vergleichspräparat für 1-Phenyl-3,4-dihydronaphthalin (57) wurde aus α -Tetralon (72) und Phenylmagnesiumbromid erhalten¹⁰¹). Die Oxydation mit Schwefel lieferte 1-Phenyl-naphthalin (73), die Reduktion mit Kalium und Wasser 1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (70).

Darstellung von Di-n-butylquecksilber aus n-Butyllithium³⁹⁾

n-Butyllithium wurde auf die übliche Weise¹⁰²⁾ aus 6.85 g (50 mMol) n-Butylbromid und 0.86 g (125 mgAtom) Lithiumdraht in 30 ml absol. Diäthyläther bereitet. Man entfernte den Lithiumüberschuß und rührte nach Zugabe von 100 g Quecksilber 2 Stdn. bei Eiskühlung mit einem hochtourigen Rührer. Danach war der Gilman-Test⁹⁵⁾ negativ. Nach Zugabe von Wasser wurde dreimal ausgeäthert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit Kochsalz-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man 7.11 g (91 % d.Th.) reines Di-n-butylquecksilber, identisch im Kernresonanzspektrum mit einem authentischen Vergleichspräparat. Die Destillation lieferte 6.5 g vom Sdp. 44-45°/0.1 Torr.

Diphenylcyclopropylmethylolithium (66a)

A. In Tetrahydrofuran

Diphenylcyclopropylmethylkalium (27) wurde auf die übliche Weise aus 2.38 g (10 mMol) Diphenylcyclopropylmethyl-methyläther (29) und 1.1 ml (20 mgAtom Kalium) Natrium-Kalium-Legierung in 35 ml THF dargestellt. Man rührte die tiefrote Lösung 0.5 Stdn. bei 0° mit einem hochtourigen Rührer und trug dann 3.73 g (43 mMol) Lithiumbromid unter Argon ein, wobei keinerlei Farbänderung festzustellen war. Nach weiteren 1.5 Stdn. bei 0° wurde die tiefrote Reaktionsmischung wie üblich carboxyliert, dann fügte man Wasser und 2 N HCl zu und ätherte die wäßrige Phase noch zweimal aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit 2 N NaOH ausgeschüttelt, mit Kochsalz-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Lösungsmittels erhielt man 669 mg (28 % d.Th.) Neutralsubstanzen, die nach dem Gaschromatogramm (Ucon-Polar-Säule; 200°) und dem Kernresonanzspektrum aus 55 % Diphenylcyclopropylmethan (14), 35 % Diphenylcyclopropylcarbinol (28), 7 % 1,1-Diphenyl-1-buten (55) und 3 % Ausgangsmaterial (29) bestanden.

Aus der wäßrig-alkalischen Phase isolierte man nach dem Ansäuern 1.82 g (72 % d.Th.) Diphenylcyclopropylessigsäure (33)

vom Schmp. 135-139.5°. Nach Umkristallisieren aus CCl_4 erhielt man 1.48 g vom Schmp. 138-140° (Mischprobe!). Das Kernresonanzspektrum der Mutterlauge zeigte, daß keine andere Säure vorhanden war.

B. In Äther-Tetrahydrofuran (1 : 1)

Die kaliumorganische Verbindung wurde wie oben bereitet (27; 10 mMol), jedoch in genau 20 ml THF. Den Natrium-Kalium-Überschuß entfernte man durch 1.5-stdg. Rühren mit 100 g (0.5 gAtom) Quecksilber bei 0°. Ohne das Quecksilber zu entfernen fügte man 3.0 g (35 mMol) Lithiumbromid zu und rührte weitere 1.5 Stdn. bei Eiskühlung. Die tiefrote Farbe blieb auch nach Zugabe von 20 ml Diäthyläther erhalten. Nach einer weiteren Stde. bei 0° wurde wie üblich carboxyliert. Man erhielt 974 mg (47 % d.Th.) Neutralsubstanzen, bestehend aus 80 % Diphenylcyclopropylmethan (14), 15 % 1,1-Diphenyl-1-buten (55) und 5 % Diphenylcyclopropylcarbinol (28). Die rohe Säure, 1.33 g (53 % d.Th.); Schmp. 135-140.5°, wurde aus CCl_4 umkristallisiert und lieferte 1.12 g reine Diphenylcyclopropylessigsäure (33) vom Schmp. 139.5-141° (Mischprobe!). Das Kernresonanzspektrum der Mutterlauge bewies die Abwesenheit der γ,γ -Diphenylallylessigsäure (67).

C. In Äther-Tetrahydrofuran (2 : 1)

Diphenylcyclopropylmethylkalium (27) wurde aus 2.38 g (10 mMol) Diphenylcyclopropylmethyl-methyl-äther (29) und 1.1 ml (20 mgAtom Kalium) Natrium-Kalium-Legierung in insgesamt 20 ml Äther bereitet. Nach 0.5 Stdn. bei 0° fügte man unter Argon 3.3 g (38 mMol) Lithiumbromid zu, wobei die tiefrote Farbe innerhalb von 10 Min. verschwand. Um sicher zu sein, daß die Reaktion vollständig abgelaufen war, rührte man noch 1.5 Stde. bei Eiskühlung, fügte dann 10 ml THF zu, wobei die tiefrote Farbe sofort wieder auftrat, und carboxylierte wie üblich. Die Aufarbeitung wie oben lieferte 1.086 g (51 % d.Th.) Neutralsubstanzen, bestehend aus 65 % Diphenylcyclopropylmethan (14), 20 % 1,1-Diphenyl-1-buten (55) und 15 % Diphenylcyclopropyl-

carbinol (28) aus dem Ausgangsmaterial. Das saure Rohprodukt, 1,24 g (49 % d.Th.); Schmp. 121-135°, lieferte nach dem Umkristallisieren aus CCl_4 0.96 g Diphenylcyclopropylelessigsäure (33) vom Schmp. 136-139° (Mischprobe!). Die Mutterlauge, die noch 277 mg Säure enthielt, wurde eingeengt und enthielt nach dem Kernresonanzspektrum 75 % Diphenylcyclopropylelessigsäure (33) und 25 % γ,γ -Diphenylallylessigsäure (67). Die Gesamtausbeute an Diphenylcyclopropylelessigsäure (33) betrug demnach ca. 1.17 g (46 % d.Th.), die der γ,γ -Diphenylallylessigsäure (67) ca. 69 mg (3 % d.Th.).

Umsetzung von Diphenylcyclopropylmethylkalium (27) mit Magnesiumbromid

Die kaliumorganische Verbindung 27 wurde wie üblich aus 2.38 g (10 mMol) Diphenylcyclopropylmethyl-methyl-äther (29) und 1.1 ml (20 mgAtom Kalium) Natrium-Kalium-Legierung in 55 ml THF dargestellt. Nach 0.5 Stdn. bei 0° tropfte man unter Argon eine Magnesiumbromid-Lösung zu, die getrennt aus 3.75 g (20 mMol) 1,2-Dibromäthan und 0.6 g (25 mgAtom) Magnesium in 10 ml Äther bereitet worden war. Dabei verschwand die rote Farbe: Nach der Carboxylierung isolierte man 752 mg (36 % d.Th.) Neutralsubstanzen, bestehend aus 64 % Diphenylcyclopropylmethan (14), 20 % Diphenylcyclopropylcarbinol (28), 14 % 1,1-Diphenyl-1-buten (55) und einer Spur Ausgangsverbindung 29. Außerdem erhielt man insgesamt 1.60 g (63.5 % d.Th.) γ,γ -Diphenylallylessigsäure (67) vom Schmp. 70-81°, die nach einmaligem Umkristallisieren aus n-Hexan bei 79.5-81° schmolz (Mischprobe!). Die rohe Säure enthielt nach dem Kernresonanzspektrum keine Diphenylcyclopropylelessigsäure (33).

Ähnliche Ergebnisse erhielt man in Diäthyläther als Lösungsmittel.

Umsetzung von Diphenylcyclopropylmethylkalium (27) mit Quecksilber-(II)-bromid

Die kaliumorganische Verbindung 27 wurde auf dem üblichen Weg aus 2.38 g (10 mMol) Diphenylcyclopropylmethyl-methyl-äther

(29) und 1.1 ml (20 mgAtom Kalium) Natrium-Kalium-Legierung in 35 ml THF dargestellt. Nach 0.5 Stdn. bei 0° tropfte man eine Lösung von 9.0 g (25 mMol) Quecksilber-(II)-bromid in 20 ml THF zu, wobei die Farbe von rot nach schwarz umschlug, noch bevor die Hälfte eingetragen war. Man rührte noch 0,5 Stdn. bei 0°, fügte dann Wasser und Äther zu, filtrierte von einem schwarzen, flockigen Niederschlag ab und ätherte noch zweimal aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Kochsalz-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Lösungsmittels hinterblieben 2.28 g Rohprodukt, bestehend aus 60 % Diphenylcyclopropylmethan (14), 15 % Diphenylcyclopropylcarbinol (28), 15 % 1-Phenyl-3,4-dihydronaphthalin (57), 2 % 1-Phenyl-naphthalin (73), 2 % 1,1-Diphenyl-1-buten (55) und wahrscheinlich 2 % 1,1-Diphenyl-1,3-butadien (69). Die Prozentangaben sind nicht besonders genau, da die vollständige gaschromatographische Trennung Schwierigkeiten bereitete. Die Hauptprodukte wurden auch kernresonanzspektroskopisch identifiziert. Die Destillation des Rohproduktes i.Vak. lieferte 1.29 g eines Destillates vom Sdp. 80°/0.1 Torr, in dem das Diphenylcyclopropylmethan (14) auf 75 % angereichert war, während die anderen Produkte in entsprechend geringeren Konzentrationen vorlagen.

Umsetzung von Diphenylcyclopropylmethylkalium (27) mit Cobalt-(II)-chlorid

Die kaliumorganische Verbindung 27 wurde wie üblich aus 2.38 g (10 mMol) Diphenylcyclopropylmethyl-methyl-äther (29) und 1.1 ml (20 mgAtom Kalium) Natrium-Kalium-Legierung in 35 ml THF bereitet. Nach 0.5 Stdn. bei 0° wurden 63 g (0.32 gAtom) Quecksilber eingetragen, um die überschüssige Natrium-Kalium-Legierung zu entfernen. Man rührte noch 2 Stdn. bei 0° weiter, fügte dann unter Argon 0.65 g (5 mMol) festes Cobalt-(II)-chlorid zu, das bei 100° getrocknet worden war, und rührte nochmals 2 Stdn. bei 0°. Dann wurde wie üblich carboxyliert, Wasser und 2 N HCl zugefügt und die orange-rote wäßrige Phase noch dreimal ausgeäthert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit 2 N NaOH ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet.

Nach Verjagen des Lösungsmittels hinterblieben 1.40 g (67 % d.Th.) Neutralsubstanzen, die nach dem Gaschromatogramm und dem Kernresonanzspektrum aus 70 % Diphenylcyclopropylmethan (14), 7 % Diphenylcyclopropylcarbinol (28), 14 % 1,1-Diphenyl-1-buten (55) und 9 % 1-Phenyl-3,4-dihydronaphthalin (57) bestanden. Aus der wäßrig-alkalischen Phase isolierte man 707 mg (28 % d.Th.) Diphenylcyclopropylessigsäure (33).

Cyclopropylmethyl-triphenylphosphoniumbromid (78)

Eine Lösung von 24 g (91 mMol) Triphenylphosphin in 50 ml Benzol wurde nach Zugabe von 12.1 g (90 mMol) Cyclopropylmethylbromid (3) 4 Tage am Rückfluß gekocht. Dabei bildeten sich 26.0 g weiße Kristalle vom Schmp. 172-177°, die abgesaugt und mit Benzol gewaschen wurden. Aus der Mutterlauge erhielt man nach weiteren 6 Tagen Rückfluß noch einmal 1.6 g des Phosphoniumsalzes 78 vom Schmp. 172-177°; Gesamtausbeute 27.6 g (70 mMol = 77 % d.Th.). Davon wurden 1.0 g aus Methylenchlorid-Essigester umkristallisiert, wobei 0.96 g vom Schmp. 175-177.5° erhalten wurden.

Analyse

$C_{22}H_{22}PBr$	Ber.	C	66.50	H	5.58
(397.30)	Gef.	C	66.50	H	5.94

Das Kernresonanzspektrum (100 MHz, in $CDCl_3$) zeigte eine schwach aufgespaltene Phenyl-Bande (2.2 τ), ein Dublett von Dubletts (6.2 τ ; $J_{P-H} = 12$ Hz; $J_{H-H} = 7$ Hz) für die α -Methylenprotonen, ein Cyclopropylmethin-Multipllett zentriert bei 9.05 τ und ein Cyclopropylmethylen-Dublett (9.4 τ ; $J = 6.5$ Hz) im Verhältnis 15:2:1:4.

Mehrmaliges Umkristallisieren führte zu einem unscharfen Schmp. von 174-182°. Für die Umsetzungen wurde stets das Rohprodukt eingesetzt.

Besser zu reinigen war das entsprechende Phosphoniumjodid, das aus wäßriger Lösung mit Kaliumjodid gefällt werden konnte. Es ließ sich ebenfalls sehr gut aus Methylenchlorid-Essigester

umkristallisieren und schmolz auch nach mehrmaligem Umkristallisieren konstant und scharf bei 178.5-179°.

Analyse

$C_{22}H_{22}PJ$	Ber.	C	59.47	H	4.99
(444.29)	Gef.	C	59.51	H	5.23

Cyclopropylmethylen-triphenylphosphoran (79a)

1. Umsetzung mit Benzophenon

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler tropfte man unter Stickstoff 21 ml (25 mMol) einer 1.2 N ätherischen Phenyllithium-Lösung zu einer Suspension von 10.0 g (25 mMol) Cyclopropylmethyl-triphenylphosphoniumbromid (78), Schmp. 172-177°, in 50 ml absol. Äther. Das Phosphoniumsalz ging allmählich in Lösung; die orange-rote Ylid-Lösung (79a) wurde noch 2 Stdn. bei Raumtemp. weitergerührt und dann mit einer Lösung von 4.5 g (24.7 mMol) Benzophenon in 20 ml Äther tropfenweise versetzt, wobei unter Erwärmung ein weißer Niederschlag entstand, jedoch keine vollständige Entfärbung eintrat. Man rührte noch einige Stdn. bei Raumtemp. und ließ dann über Nacht stehen. Der Niederschlag wurde auf einer Glasfritte abgenutscht und mit absol. Äther gewaschen. Im Filtrat bildeten sich große Mengen eines weißen, flockigen Niederschlags, der jedoch bei Zugabe von Wasser in Lösung ging. Nach nochmaligem Ausäthern wurden die vereinigten Ätherphasen mit Kochsalz-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das rohe, gelbe Olefin (6.27 g), das noch Triphenylphosphinoxid enthielt, an 150 g Aluminiumoxid (neutral, Akt. II) chromatographiert und mit Pentan eluiert. Man erhielt 5.5 g (25 mMol = 100 % d.Th.) eines Eluates, das nach dem Gaschromatogramm (2 m Silikonfett-Säule; 200°) außer 1,1-Diphenyl-2-cyclopropyläthylen (80; R = R' = C_6H_5) nur eine Spur Biphenyl aus der Phenyllithium-Lösung enthielt. Die Destillation i.Vak. lieferte 2 Fraktionen:

- a) 0.129g; Sdp. 93-95°/0.01 Torr
- b) 3.558g; Sdp. 95-100°/0.01 Torr

In Fraktion a) war das Biphenyl angereichert, Fraktion b) war extrem reines Olefin 80; n_D^{20} 1,6168; Reinausbeute 16.7 mMol = 67 % d.Th.

Analyse

$C_{17}H_{16}$	Ber.	C	92.67	H	7.33
(220.32)	Gef.	C	92.54	H	7.39

Das Kernresonanzspektrum (100 MHz, in CCl_4) zeigte 2 Phenyl-Singulets (2.75 und 2.9 τ), ein Vinyl-Dublett (4.7 τ ; $J = 10$ Hz), Cyclopropylmethin- (8.15-8.75 τ) und Cyclopropylmethylen-Banden (9.2-9.7 τ) im Verhältnis 10:1:1:4.

Der Niederschlag $[(C_6H_5)_3PO \cdot LiBr]$ wurde mit Äther und Wasser versetzt, mehrmals ausgeäthert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit Kochsalz-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 5.63 g (20.2 mMol = 81 % d.Th.) rohes Triphenylphosphinoxid vom Schmp. 152-154.5°, das nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 154.5-156° schmolz.

B. Umsetzung mit Benzaldehyd

Die Ylid-Lösung 79a wurde wie oben bereitet und zwar aus 6.0 g (15 mMol) Phosphoniumsalz 78 (Schmp. 172-177°), suspendiert in 30 ml Äther, und 12.5 ml (15 mMol) einer 1.2 N ätherischen Phenyllithium-Lösung. Hierzu gab man eine Lösung von 1.6 g (15 mMol) Benzaldehyd (frisch destilliert!) in 15 ml Äther und arbeitete dann wie oben weiter. Nach der Chromatographie des Rohproduktes an 100 g Aluminiumoxid (neutral, Akt. II) erhielt man 1.943 g (13.5 mMol = 90 % d.Th.) 1-Phenyl-2-cyclopropyläthylen (80; $R = H$; $R' = C_6H_5$), das nach dem Kernresonanzspektrum aus 25 % cis- und 75 % trans-Verbindung bestand. Nur eine Spur Biphenyl - aus der Phenyllithium-Lösung - ließ sich gaschromatographisch (2 m Silikonfett-Säule; 150°) nachweisen. Eine Analysenprobe wurde i.Vak. destilliert; Sdp. 97.5-99°/13 Torr

Analyse

$C_{11}H_{12}$	Ber.	C	91.61	H	8.39
(144.22)	Gef.	C	91.82	H	8.51

Das Kernresonanzspektrum (60 MHz, in CCl_4) zeigte Phenyl-Banden (2.7-3.0 τ), Cyclopropylmethin- (7.9-8.9 τ) und Cyclopropylmethylen-Banden (9.1-9.8 τ), sowie ein Vinyl-Dublett (trans: 3.7 τ cis: 3.8 τ) und ein Vinyl-Dublett von Dubletts (trans: 4.5 τ ; cis: 5.15 τ) im Verhältnis 5:1:4:1:1.

C. Umsetzung mit Cyclopropyl-phenyl-keton

Zu der wie oben bereiteten Ylid-Lösung 79a aus 10 g (25mMol) Phosphoniumsalz 78 (Schmp. 172-177°) in 50 ml Äther und 23 ml (25 mMol) 1.1 N Phenyllithium-Lösung gab man 3.6 g (24.6 mMol) Cyclopropyl-phenyl-keton in 20 ml Äther. Die übliche Aufarbeitung lieferte nach der Chromatographie des Rohproduktes an 100 g Aluminiumoxid (natral, Akt. II) 3.909 g (21 mMol = 86 % d.Th.) cis- (55 %) und trans- (45 %) 1-Phenyl-1,2-dicyclopropyläthylen (81a; R = C_6H_5). Nur eine Spur Biphenyl - aus der Phenyllithium-Lösung - ließ sich gaschromatographisch nachweisen. Vor der Analyse wurde i.Vak. destilliert; man erhielt 2.566 g vom Sdp. 65°/0.01 Torr.

Analyse

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}$	Ber.	C	91.24	H	8.76
(184.28)	Gef.	C	91.11	H	8.92

Das Kernresonanzspektrum (60 Mz, in CCl_4) zeigte eine schwach aufgespaltene Phenyl-Bande (2.9 τ), Cyclopropylmethin- (7.9-9.0 τ) und Cyclopropylmethylen-Banden (9.0-9.9 τ), sowie zwei durch Allylkopplung schwach aufgespaltene Vinyl-Dubletts ($J = 10$ Hz) bei 5.05 τ (trans) und 5.4 τ (cis) im Verhältnis 5:2:8:1 (cis + trans).

D. Autoxydation

In die wie oben aus 20.0 g (50 mMol) Phosphoniumsalz 78 (Schmp. 172-177°) in 100 ml Äther und 50 ml (55 mMol) einer 1.1 N Phenyllithium-Lösung bereitete Ylid-Lösung 79a leitete man trockenen Sauerstoff ein, wobei ein dicker Niederschlag entstand und die Farbe nach hellgelb umschlug. Als die Reaktions-

mischung beinahe fest geworden war, gab man nochmals Äther zu und ließ über Nacht stehen. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter A. beschrieben. Zur Abtrennung von Triphenylphosphin versetzte man das rohe Olefin (3.14 g) mit Methyljodid und Äther und filtrierte das Triphenylmethylphosphoniumjodid (2.3 g; Schmp. 172.5-183°) ab. Das Filtrat wurde nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels an 50 g Aluminiumoxid (neutral, Akt. II) chromatographiert und mit Pentan eluiert. Man erhielt 628 mg eines Eluates, das nach dem Gaschromatogramm (2m Silikonfett-Säule, 75°) und dem Kernresonanzspektrum aus 44 % 1,2-Dicyclopropyläthylen (81)¹⁰, 29 % Biphenyl (aus dem Phenyllithium) und 27 % Pentan bestand. Das 1,2-Dicyclopropyläthylen (81), Gesamtausbeute 2.5 mMol (5 % d.Th.), wurde auch massenspektrometrisch nachgewiesen.

E. Umsetzung mit Chlorameisensäuremethylester

Eine wie oben bereitete Ylid-Lösung 79a (50 mMol) wurde bei Raumtemp. tropfenweise mit einer Lösung von 2.35 g (25 mMol) Chlorameisensäuremethylester in 50 ml Diäthyläther versetzt, wobei momentan ein weißer Niederschlag entstand und die Lösung fast entfärbt wurde. Man rührte noch 2 Stdn. bei Raumtemp., entfernte dann das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und nahm den Rückstand mit Essigester und Wasser auf. Es bildeten sich zwei klare Phasen, die wäßrige Phase wurde nochmals mit Essigester ausgeschüttelt und dann mit einer wäßrigen Lösung von 8.3 g (50 mMol) Kaliumjodid versetzt, wobei sich 9.71 g (21.8 mMol = 87.5 % d.Th.) Triphenylcyclopropylmethylphosphoniumjodid in weißen Kristallen vom Schmp. 173-176° abschieden. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Essigester lag der Schmp. bei 178-179°.

Die Essigester-Phase wurde am Rotationsverdampfer eingengt, wobei 3.84 g (10.25 mMol = 41 % d.Th.) Cyclopropyl-methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran (83) in gelben Kristallen vom Schmp. 129-136° ausfielen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester lag der Schmp. bei 133-137°.

Analyse

C₂₄H₂₃O₂P

(374.42)

Ber. C 76.98 H 6.19

Gef. C 76.95 H 6.16

Das Kernresonanzspektrum (60 MHz, in CDCl_3) zeigte Phenyl-Banden (2.2-2.7 τ), ein verbreitertes Methyl-Singulett (6.7 τ), das bei 100 MHz in zwei Signale bei 6.4 und 7.0 τ aufspaltete, sowie Cyclopropylmethin- (8.7-9.1 τ) und Cyclopropylmethylen-Banden (9.5-9.9 τ) im Verhältnis 15:3:1:4.

1.9 g (5 mMol) des Ylids 83 wurden in 20 ml 2 N NaOH 2 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten ätherte man zweimal aus, wusch die vereinigten organischen Phasen mit Kochsalz-Lösung und trocknete über Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 1.358 g (4.9 mMol = 98 % d.Th.) Triphenylphosphinoxid in weißen Kristallen vom Schmp. 149-155°. Die wäßrig-alkalische Phase wurde angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Aus den vereinigten organischen Phasen isolierte man nach dem Waschen und Trocknen 0.418 g (4.2 mMol = 84 % d.Th.) Cyclopropyllessigsäure (84), die mit Diazomethan verestert wurde. Bereits der rohe Ester war gaschromatographisch (2 m Silikonfett-Säule; 80°) extrem rein; nach der Destillation: n_D^{23} 1.4187 (Lit.¹⁰⁴) 1.4175). Die Charakterisierung erfolgte kernresonanzspektroskopisch (60 MHz, in CCl_4): Methoxy-Singulett (6.35 τ), α -Methylen-Dublett (7.85 τ ; $J = 7$ Hz) und Cyclopropyl-Banden (8.7-10.0 τ).

Cyclopropylmethyl-diphenyl-phosphinoxid (85)

20 g (50 mMol) Cyclopropylmethyl-triphenylphosphonium-bromid (78), Schmp. 172-177°, wurden in 250 ml 2 N NaOH 2 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten gab man Wasser zu und ätherte zweimal aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Kochsalz-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man 12.20 g (47.5 mMol = 95 % d.Th.) Cyclopropylmethyl-diphenyl-phosphinoxid (85) vom Schmp. 130-136°, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 134-136° schmolz.

Analyse

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{PO}$	Ber.	C	74.98	H	6.68
(256.29)	Gef.	C	75.20	H	6.83

Das Kernresonanzspektrum (100 MHz, in CDCl_3) zeigte Phenyl-Banden (2.1-2.7 τ), ein Dublett von Dubletts für die α -Methylenprotonen (7.75 τ ; $J_{\text{P-H}} = 11$ Hz; $J_{\text{H-H}} = 6$ Hz) und Cyclopropylmethin- (8.8-9.2 τ) sowie Cyclopropylmethylen-Banden (9.4 - 10.0 τ) im Verhältnis 10:2:1:4.

Umsetzung von Cyclopropylmethyl-diphenyl-phosphinoxid (85)
mit Protonenakzeptoren

A. Phenyllithium

In einem Schlenkrohr mit Magnetrührer wurde eine Suspension von 1.3 g (5 mMol) Cyclopropylmethyl-diphenyl-phosphinoxid (85), Schmp. 134-136°, in 10 ml Äther bei Raumtemp. mit 4.2 ml (5 mMol) einer ätherischen 1.2 N Phenyllithium-Lösung versetzt, wobei unter leichter Erwärmung zunächst eine gelbe, homogene Lösung entstand, aus der sich nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag abschied. Nach 2-stdg. Rühren bei Raumtemp. trug man eine Lösung von 0.9 g (4.95 mMol) Benzophenon in 5 ml Äther ein, wobei der Niederschlag wieder in Lösung ging, und rührte noch einige Stdn. bei Raumtemp. Bei Zugabe von Wasser bildete sich ein weißer Niederschlag, der weder in der Äther- noch in der Wasserphase löslich war, jedoch nach Zugabe von etwas THF in Lösung ging. Nach nochmaligem Ausäthern wurden die vereinigten organischen Phasen mit Kochsalz-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand, 2.67 g rein weiße Kristalle vom Schmp. 202.5-212.5° (Biphenylhaltig!), aus Benzol umkristallisiert. Man erhielt 1.57 g (3.6 mMol = 72 % d.Th.) reines Carbinol 88 vom Schmp. 218-218.5°.

Analyse

$\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$	Ber.	C	79.43	H	6.20
(438.51)	Gef.	C	79.75	H	6.39

Bei einem weiteren Ansatz versetzte man vor Zugabe des Benzophenons mit einer ätherischen Magnesiumbromid-Lösung, die in einer getrennten Apparatur aus 2.0 g (10.7 mMol) 1,2-Dibromäthan und 0.5 g (20 mgAtom) Magnesium in 20 ml Äther unter Stick-

stoff bereitet worden war. Der gelbe Niederschlag ging dabei in Lösung, und bei Zugabe der Benzophenon-Lösung entstand - im Gegensatz zum letzten Ansatz - ein weißer Niederschlag. Man rührte über Nacht bei Raumtemp. weiter, versetzte dann mit Wasser, 2 N HCl und Äther, der Niederschlag ging jedoch erst bei Zugabe von THF in Lösung. Dann wurde wie oben aufgearbeitet. Man erhielt 1.89 g (4.3 mMol = 86 % d.Th.) rohes Carbinol 88 vom Schmp. 216-220°, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 217-218.5° schmolz (Mischprobe!); Reinausbeute 1.76 g (4.0 mMol = 80 % d.Th.)

1.0 g (2.3 mMol) des Carbinols 88, Schmp. 218-218.5°, erhitze man mit 1.0 g (9 mMol) Kalium-tert.-butanolat in 20 ml Benzol 4 Stdn. am Rückfluß, wobei ein weißer Niederschlag in gelber Lösung entstand. Nach Zugabe von Wasser bei Eiskühlung entstanden zwei klare Phasen, von denen die wäßrige noch zweimal ausgeäthert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Kochsalz-Lösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand (0.726 g) an 75 g Aluminiumoxid (neutral, Akt. II) chromatographiert. Mit Benzol eluierte man 277 mg (1.25 mMol = 55 % d.Th.) reines 1,1-Diphenyl-2-cyclopropyläthylen (80), das sowohl gaschromatographisch als auch IR-spektroskopisch identifiziert wurde. Aus der wäßrig-alkalischen Phase isolierte man nach dem Ansäuern 0.25 g (1,15 mMol = 50 % d.Th.) Diphenylphosphinsäure in weißen Kristallen vom Schmp. 178-190.5°, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 188-191.5° schmolzen.

B. Kalium-tert.-butanolat

1.3 g (5 mMol) Cyclopropylmethyl-diphenyl-phosphinoxid (85) und 0.9 g (4.95 mMol) Benzophenon wurden zusammen mit 1.0 g (9 mMol) Kalium-tert.-butanolat in 40 ml Cyclohexan 5 Stdn. unter Stickstoff am Rückfluß erhitzt, wobei sich ein weißer Niederschlag in brauner Lösung bildete. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim letzten Ansatz. Das Rohprodukt (1.485 g) wurde an 100 g Aluminiumoxid (neutral, Akt. II) chromatographiert und mit Benzol eluiert. Dabei erhielt man 0.522 g (2.4 mMol = 48 %

d.Th.) reines 1,1-Diphenyl-2-cyclopropyläthylen (80), das gas-chromatographisch identifiziert wurde. Aus der wäßrigen Phase isolierte man 0.52 g (2.4 mMol = 48 % d.Th.) Diphenylphosphin-säure vom Schmp. 178-189°, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 188-191.5° schmolz.

Umsetzung von 1,1-Diphenyl-2-cyclopropyläthylen (80)
mit Natrium-Kalium-Legierung

A. Hydrolyse

In einem 50 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührer und Rück-flußkühler wurden unter Stickstoff 1.1 ml (20 mgAtom Kalium) Natrium-Kalium-Legierung in eine Lösung von 1.1 g (5 mMol) 1,1-Diphenyl-2-cyclopropyläthylen (80) in 20 ml THF eingetragen, wobei die Mischung sofort eine tiefröte Farbe annahm und starke Erwärmung festzustellen war. Nach 2-stdg. Rühren bei Raumtemp. versetzte man vorsichtig mit etwas Quecksilber, so daß ein festes Amalgam gebildet wurde, von dem durch Glaswolle in einen Scheide-trichter mit Wasser abdekantiert wurde. Man wusch mehrmals mit THF und Äther nach, säuerte an und ätherte noch zweimal aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Kochsalz-Lösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 1.269 g eines Rohproduktes, das nach dem Kernresonanzspektrum aus 58 % 1,1-Diphenyl-2-penten (96) und 42 % 1,1-Diphenyl-1-penten (97) bestand. Nach der Destilla-tion i. Vak. (0.01 Torr) fand man 2 : 1 als Verhältnis.

Dieses 2 : 1 - Gemisch wurde in 10 ml DMSO gelöst und nach Zugabe einer Spatelspitze Kalium-tert.-butanolat über Nacht bei Raumtemp. stehen gelassen. Die tiefröte Reaktionsmischung ent-färbte sich bei Zugabe von Wasser. Man säuerte mit 2 N HCl an und schüttelte mehrmals mit Pentan aus. Die vereinigten orga-nischen Phasen wurden mit Kochsalz-Lösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lö-sungsmittels ließ sich gaschromatographisch kein 1,1-Diphenyl-2-penten (96) mehr nachweisen; es hatte sich quantitativ in 1,1-Diphenyl-1-penten (97) umgelagert, das identisch war mit einem Vergleichspräparat.

Nahm man die Umlagerung in Perdeuterodimethylsulfoxid vor, so erhielt man nach 12 Stdn. ein Produkt, in dem 50 % der Allylwasserstoffe durch Deuterium ersetzt waren. Nach weiteren 24 Stdn. konnte reines 1,1-Diphenyl-1-penten-3-d₂ isoliert werden, d.h. beide Allylwasserstoffe in 97 waren durch Deuterium ersetzt worden.

Zur Synthese des deuteriumfreien Vergleichspräparates 97 setzte man 9.1 g (50 mMol) Benzophenon in 100 ml Äther mit 40 ml (54 mMol) einer 1.35 N ätherischen n-Butyllithium-Lösung um. Nach 1 Stde. Rückfluß wurde die braune Reaktionsmischung mit Wasser versetzt (Entfärbung!) und nach dem Ansäuern mehrmals ausgeäthert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Kochsalz-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 11.257 g rohes Diphenyl-n-butyl-carbinol, das zur Wasserabspaltung unter Zusatz von etwas p-Toluolsulfonsäure i.Vak. destilliert wurde. Die 3. Fraktion, 5.126 g, Sdp. 93-107°/0.05 Torr, bestand aus reinem 1,1-Diphenyl-1-buten (97), im Gaschromatogramm und Kernresonanzspektrum identisch mit dem oben erhaltenen Produkt. Das Kernresonanzspektrum (60 MHz, in CCl₄) zeigte eine Phenyl-Bande (2.85 τ), ein Vinyl-Triplett (4.0 τ), ein Allyl-Quartett (7.9 τ), ein Methylen-Sextett (8.6 τ) und ein verzerrtes Methyl-Triplett (9.15 τ) im Verhältnis 10:1:2:2:3 (J_{H-H} jeweils ca. 7 Hz).

B. Carboxylierung

Die kaliumorganische Verbindung 95 wurde wie im letzten Ansatz bereitet und zwar aus 2.2 g (10 mMol) 1,1-Diphenyl-2-cyclopropyläthylen (80) und 1.1 ml (20 mgAtom Kalium) Natrium-Kalium-Legierung in 20 ml absol. THF. Die tiefrote Reaktionsmischung wurde nach 2 Stdn. mit etwas Quecksilber versetzt und dann mit Trockeneis carboxyliert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 0.223 g Neutralsubstanzen, die nach dem Gaschromatogramm (2 m Silikonfett-Säule; 225°) im wesentlichen aus 1,1-Diphenyl-2-penten (96) und 1,1-Diphenyl-1-penten (97) sowie einer Spur Ausgangsmaterial (80) bestanden. Das saure Produkt, 2.195 g (8.25 mMol = 82.5 % d.Th.), war teilweise kristallisiert

und bestand aus einem ca. 1 : 1 - Gemisch aus trans-1,1-Diphenyl-2-penten-1-carbonsäure (98) und 1,1-Diphenyl-1-penten-3-carbonsäure (99). Durch Behandlung mit CCl_4 konnte ein Teil der kristallisierten Säure 98 abgetrennt werden: Man erhielt 637 mg schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 169-176°, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus CCl_4 246 mg rein weiße Kristalle vom Schmp. 179-180° lieferten. Die Struktur 98 wurde kernresonanzspektroskopisch und massenspektrometrisch gesichert. Der Rest des sauren Materials wurde vom Lösungsmittel befreit und mit Diazomethan verestert. Nach der Destillation i.Vak. (Sdp. 115°/0.02 Torr) erhielt man ein Gemisch, das nach dem Gaschromatogramm (2 m Silikonfett-Säule, 225°) und dem Kernresonanzspektrum aus 36 % trans-1,1-Diphenyl-2-penten-1-carbonsäuremethylester und 64 % 1,1-Diphenyl-1-penten-3-carbonsäuremethylester bestand. Weitere Substanzen waren nicht nachweisbar.

Umsetzung von 1,1-Diphenyläthylen (89) mit Lithium

1.8 g (10 mMol) 1,1-Diphenyläthylen (89) wurden in 20 ml THF mit 0.2 g (28 mgAtom) Lithiumschnitzeln bei Raumtemp. unter Stickstoff über Nacht magnetisch gerührt. Die tiefrote Reaktionsmischung wurde wie üblich carboxyliert, wobei 1.707 g (3.8 mMol = 76 % d.Th.) 1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,4-dicarbonsäure (100) als weißes Pulver vom Zers.-P. 282-294° (korr.) erhalten wurden. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Aceton-Wasser lag der Zers.-P. bei 290-295° (korr.) (Lit.⁴⁹) Zers.-P. 290°). Ein Teil der Säure wurde mit Diazomethan verestert. Man erhielt den Dimethylester, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton bei 188-189° (korr.) schmolz.

Umsetzung von 1,1-Diphenyl-2-cyclopropyläthylen mit Lithium

A. Hydrolyse

2.2 g (10 mMol) 1,1-Diphenyl-2-cyclopropyläthylen (80) in 20 ml absol. THF wurden unter Stickstoff mit 0.2 g (28 mgAtom) Lithiumschnitzeln 2 Stdn. bei Raumtemp. magnetisch gerührt. Die tiefrote Reaktionsmischung, die einen positiven Gilman-Test⁹⁵⁾

zeigte, wurde durch Glaswolle vom überschüssigen Lithium in einen Scheidetrichter mit Wasser filtriert, mit THF und Äther nachgewaschen, angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Kochsalz-Lösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 2.02 g eines Rohproduktes, das nach dem Kernresonanzspektrum zu ca. 50 % aus 1,1-Diphenyl-2-penten (96) bestand. Daneben war kernresonanzspektroskopisch in der Hauptsache 1,1-Diphenyl-1-penten (97) nachweisbar, gaschromatographisch (2 m Silikonfett-Säule; 200°) aber auch die höheren Homologen 96a und 97a ($n = 1$). Das Rohprodukt wurde an 75 g Aluminiumoxid (neutral, Akt. II) chromatographiert und mit Pentan eluiert. Das Eluat (1.257 g) wurde i. Vak. destilliert; man erhielt 0.580 g eines Gemisches, Sdp. 83-85.5°/0.01 Torr, in dem das 1,1-Diphenyl-2-penten (96) auf 66 % angereichert war, während die anderen - höhersiedenden - Komponenten 97, 96a und 97a entsprechend abgenommen hatten.

Das 1,1-Diphenyl-2-penten (96) war mit Kalium-tert.-butanolat in DMSO wieder quantitativ in 1,1-Diphenyl-1-penten (97) umzulagern; dabei wurde gleichzeitig 96a in 97a umgelagert.

B. Carboxylierung

Die lithiumorganische Verbindung 102 wurde wie im vorhergehenden Ansatz dargestellt und zwar wiederum aus 2.2 g (10 mMol) 1,1-Diphenyl-2-cyclopropyläthylen (80) und 0.2 g (28 mgAtom) Lithium in 20 ml absol. THF. Nach 2 Stdn. bei Raumtemp. wurde die tiefrote Mischung wie üblich carboxyliert, wobei Entfärbung eintrat. Man erhielt 2.394 g (9 mMol = 90 % d.Th.) eines gelben Öles, das im wesentlichen aus einem 1 : 1 - Gemisch aus 1,1-Diphenyl-2-penten-1-carbonsäure (98) und 1,1-Diphenyl-1-penten-3-carbonsäure (99) bestand, zusätzlich aber die Säuren 98a und 99a ($n = 1, 2, \dots$) - ebenfalls im Verhältnis 1 : 1 - enthielt. Die rohen Säuren wurden mit Diazomethan verestert und i. Vak. destilliert: 0.827 g; Sdp. 132-138°/0.2 Torr. Die Charakterisierung erfolgte sowohl gaschromatographisch (2 m Silikonfett-Säule; 200°) als auch kernresonanzspektroskopisch sowie massen-

spektrometrisch. Die höheren Homologen unterschieden sich im Massenspektrum um jeweils $n \times 28$ (Äthylen) Masseneinheiten. Bis zu $n = 2$ waren sie auch gaschromatographisch nachweisbar.

Ein weiterer Ansatz wurde in Gegenwart von 1.1 g (10 mMol) Anisol wie oben durchgeführt. Nach der Carboxylierung erhielt man 0.518 g Neutralsubstanzen - im wesentlichen Ausgangsmaterial und Anisol - , nur 94 mg Phenol, das gaschromatographisch identifiziert wurde, und 2.963 g teilweise kristallisierte Säuren, bestehend aus o-Methoxy-benzoesäure und einem 1 : 1 - Gemisch aus trans-1,1-Diphenyl-2-penten-1-carbonsäure (98) und 1,1-Diphenyl-1-penten-3-carbonsäure (99). Die höheren homologen Säuren 98a und 99a konnten nicht nachgewiesen werden. Nach Zugabe von etwas Äthanol konnten 301 mg weiße Kristalle vom Schmp. $166-178^{\circ}$ abgetrennt werden, die nach dem Umkristallisieren aus CCl_4 0.186 g reine trans-1,1-Diphenyl-2-penten-1-carbonsäure (98) vom Schmp. $177-180^{\circ}$ lieferten. Der Rest wurde mit Diazomethan verestert und i.Vak. destilliert, wobei 2 Fraktionen erhalten wurden:

a) 0.183 g; Sdp. $130^{\circ}/14$ Torr

b) 0.927 g; Sdp. $115-118^{\circ}/0.03$ Torr

Die farblose Fraktion a) bestand aus gaschromatographisch reinem o-Methoxybenzoesäuremethylester. Die schwach gelbe Fraktion b) enthielt weiteren o-Methoxybenzoesäuremethylester, in der Hauptsache aber die Methylester der beiden Monocarbonsäuren 98 und 99. Weitere Substanzen konnten gaschromatographisch nicht nachgewiesen werden.

Ein weiterer Ansatz wurde in Diäthyläther anstelle von THF vorgenommen und zwar ausgehend von 2.2 g (10 mMol) 1,1-Diphenyl-2-cyclopropyläthylen (80) und 0.2 g (28 mgAtom) Lithium in 20 ml Diäthyläther. Nach 3 Std. bei Raumtemp. wurde die tiefrote Lösung, in der sich ein rotbrauner Niederschlag gebildet hatte, wie üblich carboxyliert, wobei Entfärbung eintrat. Nach dem Auftauen filtrierte man durch Glaswolle vom überschüssigen Lithium ab, wusch mehrmals mit THF und schließlich mit Äther nach und versetzte mit Wasser. Es bildeten sich zwei klare Phasen, von denen die wäßrige nochmals ausgeäthert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Kochsalz-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungs-

mittels hinterblieben 0.877 g Neutralsubstanzen, die nach dem Gaschromatogramm fast reines Ausgangsmaterial (80) darstellten. Daneben konnte noch etwas 1,1-Diphenyl-1-penten (97) aber kein 1,1-Diphenyl-2-penten (96) nachgewiesen werden. Aus der wäBrig-alkalischen Phase isolierte man nach dem Ansäuern 1.480 g (5.3 mMol = 53 % d.Th.) eines Säuregemisches als gelbes Öl, das mit Diazomethan verestert wurde. Das Estergemisch bestand aus nur zwei Komponenten, nämlich aus 1,1-Diphenyl-1-penten-3-carbonsäuremethylester, in der Hauptsache aber aus 1,1-Diphenyl-1,3-pentadien-5-carbonsäuremethylester. Letzterer konnte nach Zugabe von etwas Methanol und Stehen über Nacht im Kühleschrank teilweise abgetrennt werden; man erhielt 451 mg (1.6 mMol = 16 % d.Th.) schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 66-68.5°. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Äthanol schmolz eine Analysenprobe bei 68-69.5°.

Analyse

$C_{19}H_{18}O_2$	Ber.	C	81.99	H	6.52
(278.35)	Gef.	C	81.72	H	6.57

Die Struktur wurde IR-, kernresonanz- sowie massenspektroskopisch gesichert. Das Kernresonanzspektrum zeigte eine Phenyl-Bande (2.75 τ), Vinyl-Resonanzen (3.15-4.3 τ), ein Methoxy-Singulett (6.35 τ) und ein α -Methylen-Dublett (6.9 τ) im Verhältnis 10:3:3:2.

Führte man einen Ansatz in einem 1 : 1 - Gemisch aus THF und Diäthyläther als Lösungsmittel aus, so war nach der Carboxylierung wiederum die Säure 106 nachweisbar, diesmal aber neben den Säuren 98, 99, 98a und 99a.

2-Phenyl-1-buten-4-ol (121)⁵⁵⁾

Das aus α -Methylstyrol (110), Essigsäureanhydrid und Paraformaldehyd bereitete Gemisch⁵⁵⁾ bestehend aus 75 % 2-Phenyl-4-acetoxy-1-buten (119) und 25 % 2-Phenyl-4-acetoxy-2-buten (120) wurde über eine 80 cm lange, versilberte Normag-Kolonnen mit V_2A -Spiralen als Füllkörper fraktioniert. Dabei erhielt man 96.0 g (505 mMol) eines Produktes vom Sdp. 70.5-75.5°/0.1 Torr, das

nach dem Kernresonanzspektrum zu über 96 % aus dem gewünschten Isomeren 119 bestand. Das Produkt wurde in 300 ml Äthanol gelöst, mit einer Lösung von 70 g NaOH in 130 ml Wasser versetzt und 4 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzte man mit Wasser, ätherte dreimal aus, wusch die vereinigten organischen Phasen mit Kochsalz-Lösung neutral und trocknete über Natriumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt (70.63 g) i.Vak. destilliert. Man erhielt 67.84 g (458 mMol = 91 % d.Th.) 2-Phenyl-1-buten-4-ol (121) vom Sdp. 74.5-78°/0.03 Torr; n_D^{20} 1.5588 (Lit.⁵⁵) n_D^{20} 1.5581), dessen Reinheit nach dem Kernresonanzspektrum > 95 % betrug.

Das Kernresonanzspektrum (60 MHz, in CCl_4) zeigte Phenyl-Banden (2.6-3.0 τ), zwei schwach aufgespaltene Vinyl-Singulets (4.75 und 5.0 τ), ein Hydroxyl-Singulett (ca. 5.5 τ , konzentrationsabhängig), ein α -Methylen-Triplett (6.4 τ ; J = 7 Hz) und ein Allyl-Triplett (7.35 τ ; J = 7 Hz) im Verhältnis 5:1:1:1:2:2.

Tosylat des 2-Phenyl-1-buten-4-ols (121)

In eine Lösung von 7.0 g (47 mMol) 2-Phenyl-1-buten-4-ol (121) in 15 ml Pyridin trug man innerhalb von 15 Min. bei Eiskühlung und magnetischem Rühren 10.0 g (52.5 mMol) p-Toluolsulfonsäurechlorid in kleinen Portionen ein und rührte noch weitere 15 Min. bei 0°, dann 4 Stdn. bei Raumtemp. Schließlich wurde mit 10 ml Wasser versetzt, wobei Erwärmung festzustellen war, und mit 2 N HCl angesäuert. Nach mehrmaligem Ausäthern wurden die vereinigten organischen Phasen zweimal mit 2 N HCl und einmal mit Natriumbicarbonat-Lösung ausgeschüttelt, mit Kochsalz-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer hinterblieben 12.2 g (40.5 mMol = 86 % d.Th.) eines farblosen Öles, bei dem es sich nach dem Kernresonanzspektrum um das reine Tosylat des Carbinols 121 handelte. Das Kernresonanzspektrum (60 MHz, in CCl_4) zeigte ein AB - System für die aromatischen Protonen des Tosylat-Restes (2.6 τ ; J = 8 Hz), ein Phenyl-Singulett (2.8 τ), zwei schwach aufgespaltene Vinyl-Singulets (4.7 und

4.95 τ), ein α -Methylen-Triplett (5.97 τ ; $J = 7$ Hz), ein verbreitertes Allyl-Triplett (7.2 τ ; $J = 7$ Hz) und ein Methyl-Singulett (7.65 τ) im Verhältnis 4:5:1:1:2:2:3.

Das Tosylat war im Kühlschrank einige Tage haltbar, zersetzte sich aber bei Raumtemp. alsbald zu einem schwarzbraunen Harz.

4-Brom-2-phenyl-1-buten (122)

11.5 g (38 mMol) des rohen Tosylates wurden in 150 ml Aceton mit 15.0 g (173 mMol) wasserfreiem Lithiumbromid unter magnetischem Rühren 4 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Dabei ging das Lithiumbromid allmählich in Lösung und es bildete sich ein kristallisierter Niederschlag von Lithiumtosylat. Nachdem das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert war, versetzte man bei Eiskühlung mit 50 ml Wasser, wobei die braune Mischung gelb wurde, und extrahierte dreimal mit Pentan. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Kochsalz-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt (8.5 g) an 100 g Aluminiumoxid (neutral, Akt. II) chromatographiert und mit Pentan eluiert. Man erhielt 7.7 g (36.5 mMol = 96 % d.Th.) reines β -Phenylallylmethylbromid (122). Eine Analysenprobe wurde i.Vak. destilliert: Sdp. 60-62.5°/0.05 Torr; n_D^{20} 1.5720.

Analyse

$C_{10}H_{11}Br$	Ber.	C	56.89	H	5.25
(211.11)	Gef.	C	57.16	H	5.36

Das Kernresonanzspektrum (60 MHz, in CCl_4) zeigte ein schwach aufgespaltenes Phenyl-Singulett (2.75 τ), zwei schwach aufgespaltene Vinyl-Singuletts (4.7 und 4.95 τ) sowie ein A_2B_2 -System (6.9 τ) für die α - und β -Methylenprotonen im Verhältnis 5:1:1:4.

β -Phenylallyl-phenyl-äther (113)

Bei der Einwirkung von N-Bromsuccinimid auf α -Methylstyrol

(110)⁵⁴⁾ hatte man in 53.5-proz. Ausbeute ein Gemisch erhalten, das nur 65 % β -Phenylallylbromid (111) enthielt, während der Rest im wesentlichen das isomere Vinylbromid 112 darstellte. Dieses Gemisch (21.0 g = 106 mMol) wurde mit 10.0 g (106 mMol) Phenol und 15.0 g (106 mMol) Kaliumcarbonat in 20 ml Aceton 8 Stdn. am Rückfluß gekocht und dann über Nacht stehen gelassen. Schließlich gab man Wasser und Äther zu, ätherte die wäßrige Phase nochmals aus, schüttelte die vereinigten Ätherphasen zweimal mit 2 N NaOH aus, wusch mit Kochsalz-Lösung neutral und trocknete über Natriumsulfat. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt (21.43 g) i.Vak. destilliert, wobei drei Fraktionen erhalten wurden:

- a) 6.22 g; Sdp. 33–39°/0.03 Torr
- b) 0.74 g; Sdp. 85–95°/0.03 Torr
- c) 11.98 g; Sdp. 95–101°/0.03 Torr

Fraktion a) war nach dem Kernresonanzspektrum reines, unverändertes Vinylbromid 112, Fraktion b) ein Gemisch, bestehend aus 85 % β -Phenylallyl-phenyl-äther (113) und 15 % Vinylbromid 112, während Fraktion c) reinen β -Phenylallyl-phenyl-äther (113) darstelle; Ausbeute 57 mMol = 54 % d.Th.; n_D^{20} 1.5921.

Analyse

$C_{15}H_{14}O$	Ber. C 85.68	H 6.71
(210.28)	Gef. C 85.75	H 6.72

Das Kernresonanzspektrum (60 MHz, in CCl_4) zeigte stark aufgespaltene Phenyl-Banden (2.6–3.3 τ), zwei schwach aufgespaltene Vinyl-Singulets (4.55 und 4.65 τ) sowie ein schwach aufgespaltenes Allyl-Singulett (5.3 τ) im Verhältnis 10:1:1:2.

β -Phenyl-vinylessigsäure (115)

In einem 50 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührer und Rückflußkühler wurde eine Lösung von 2.1 g (10 mMol) β -Phenylallyl-phenyl-äther (113) in 20 ml absol. THF mit 1.0 g (41 mgAtom) Magnesiumspänen unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach 1 Stde. war noch keinerlei Reaktion festzustellen; man trug daher einige Tropfen Äthylenbromid ein und kochte noch einmal 2 Stdn. am Rück-

fluß. Schon wenige Min. nach Zugabe des Äthylenbromids färbte sich die Lösung grün und der Gilman-Test⁹⁵⁾ fiel positiv aus. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmischung in einem Aceton-Trockeneis-Bad gekühlt, wobei die Farbe nach rot umschlug, und wie üblich mit gepulvertem Trockeneis carboxyliert. Man filtrierte durch Glaswolle vom überschüssigen Magnesium in einen Scheidetrichter mit Wasser ab, wusch mehrmals mit THF nach, versetzte die trübe Mischung mit Äther und säuerte mit 2 N HCl an, wobei zwei klare Phasen entstanden. Die wäßrige Phase wurde nochmals ausgeäthert, die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit Soda-Lösung und zweimal mit 2 N NaOH ausgeschüttelt, mit Kochsalz-Lösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 124 mg Neutralsubstanzen, die nach dem Kernresonanzspektrum zu ca. 40 % aus 2,5-Diphenyl-1,5-hexadien (Wurtz-Produkt) bestanden. Aus der NaOH - Phase isolierte man nach dem Ansäuern 0.75 g (8 mMol = 80 % d.Th.) Phenol in weißen Kristallen. Aus der Soda-Phase wurden auf die gleiche Weise 1.587 g (9.8 mMol = 98 % d.Th.) β -Phenyl-vinylelessigsäure (115) erhalten, weiße Kristalle vom Schmp. 39-46°, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Pentan 1.02 g (6.3 mMol = 63 % d.Th.) reine Säure vom Schmp. 46.5-49.5° lieferten. Nochmaliges Umkristallisieren erhöhte den Schmp. auf 47.5-49.5° (Lit.¹⁰⁵⁾ Schmp. der auf anderem Wege erhaltenen Säure: 48-49.5°). Das Kernresonanzspektrum (60 MHz, in CCl₄) zeigte ein Carboxyl-Singulett (ca. - 2 τ), Phenyl-Banden (2.6-2.9 τ), zwei schwach aufgespaltene Vinyl-Singuletts (4.6 und 4.9 τ) sowie ein schwach aufgespaltenes Allyl-Singulett (6.65 τ) im Verhältnis 1:5:1:1:2.

2-Phenyl-1-buten-4-ol-4,4-d₂ (116)

Eine Lösung von 4.5 g (27.8 mMol) β -Phenyl-vinylelessigsäure (115) in 15 ml absol. Äther wurde innerhalb von 45 Min. in eine magnetisch gerührte Suspension von 1.05 g (25.0 mMol) Lithium-aluminiumdeuterid in 15 ml Äther eingetropft und dann noch 3 Stdn. bei Raumtemp. weitergerührt. Nach vorsichtiger Zugabe von feuchtem Äther, Wasser und schließlich 10-proz. Schwefelsäure ätherte man mehrmals aus, wusch die vereinigten organischen

Phasen mit Kochsalz-Lösung neutral und trocknete über Natriumsulfat. Nach Verjagen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt (4.2 g) i. Vak. destilliert, wobei zwei Fraktionen erhalten wurden:

a) 2.52 g; Sdp. 70-71.5°/0.2 Torr

b) 1.19 g; Sdp. 71.5-80°/0.2 Torr

Fraktion a) (16.6 mMol = 60 % d.Th.) war nach dem Kernresonanzspektrum reines 2-Phenyl-1-buten-4-ol-4,4-d₂ (116). Das Kernresonanzspektrum (60 MHz, in CCl₄) zeigte Phenyl-Banden (2.6-3.0 τ), zwei schwach aufgespaltene Vinyl-Singulets (4.7 und 4.95 τ), ein Hydroxyl-Singulett (ca. 5.9 τ , konzentrationsabhängig) sowie ein etwas verbreitertes Allyl-Singulett (7.35 τ) im Verhältnis 5:1:1:1:2. α -Methylen-Protonen konnten nicht nachgewiesen werden.

Fraktion b) enthielt nur 25 % des Carbinols 116, der Rest war im wesentlichen Ausgangsmaterial (115), von dem nach Verreiben auf einem Tonteller und Umkristallisieren aus Pentan 147 mg vom Schmp. 47-49° zurückgewonnen werden konnten.

4-Brom-2-phenyl-1-buten-4,4-d₂ (118)

Aus 2.2 g (14.5 mMol) 2-Phenyl-1-buten-4-ol-4,4-d₂ (116) wurde zunächst - wie oben bei der deuteriumfreien Verbindung 121 beschrieben (vgl. S. 134) - durch Umsetzung mit 3.5 g (18.5 mMol) p-Toluolsulfonsäurechlorid in 5 ml Pyridin das Tosylat 117 dargestellt. Man erhielt 4.4 g (14.5 mMol = 100 % d.Th.) Tosylat 117, das mit 5.0 g (57.5 mMol) Lithiumbromid in 50 ml Aceton 3 Stdn. am Rückfluß erhitzt wurde. Das Lösungsmittel wurde weitgehend am Rotationsverdampfer entfernt, dann setzte man 25 ml Wasser zu und schüttelte dreimal mit n-Pentan aus. Die vereinigten farblosen Extrakte wurden mit Kochsalz-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt (2.9 g) an 50 g Aluminiumoxid (neutral, Akt. II) chromatographiert und mit n-Pentan eluiert. Man erhielt 2.8 g (13.1 mMol = 91 % d.Th.) reines 4-Brom-2-phenyl-1-buten-4,4-d₂ (118); n_D²⁰ 1.5710.

Das Kernresonanzspektrum (60 MHz, in CCl₄) zeigte ein schwach aufgespaltenes Phenyl-Singulett (2.7 τ), zwei schwach

aufgespaltene Vinyl-Singulets (4.7 und 4.9 τ) sowie ein verbreitertes Allyl-Singulett (7.0 τ) im Verhältnis 5:1:1:2. α -Methylen-Protonen konnten nicht nachgewiesen werden.

β -Phenylallylmethylmagnesiumbromid (107)

A. deuteriumfrei

Zu einer magnetisch gerührten Mischung von 0.5 g (20.5 mgAtom) Magnesiumspänen in 2 ml absol. Diäthyläther - durch Zugabe einiger Tropfen Äthylenbromid aktiviert - tropfte man bei Raumtemp. unter Stickstoff innerhalb 1.5 Stdn. eine Lösung von 2.1 g (10 mmol) 4-Brom-2-phenyl-1-buten (122) in 2 ml Äther. Dabei stellte man leichte Erwärmung fest, und die Mischung wurde trübe und graugrün. Man rührte noch 2 Stdn. bei Raumtemp. und ließ dann einige Stdn. absitzen. Ein Teil der Lösung wurde unter Stickstoff mit Hilfe einer gasdichten Spritze in ein Kernresonanzröhrchen übergeführt, das nach Zugabe von TMS abgeschmolzen wurde. Der Rest der Grignard-Lösung wurde wie üblich carboxyliert und lieferte 0.644 g β -Phenylallylessigsäure vom Schmp. 90-94°, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (60-70°) bei 93.5-95° schmolz (Lit.⁵⁾ Schmp. 96-97.5°).

Der Inhalt des Kernresonanzröhrchens wurde nach Aufnahme des im "Theoretischen Teil" beschriebenen Kernresonanzspektrums (vgl. Seite 64) hydrolysiert und lieferte 0.3 g eines Rohproduktes, das nach dem Kernresonanzspektrum zu ca. 80 % aus 2-Phenyl-1-buten bestand und nach der Destillation einheitlich war. Das Kernresonanzspektrum (60 MHz, in CCl_4) zeigte Phenyl-Banden (2.6-2.9 τ), zwei schwach aufgespaltene Vinyl-Singulets (4.8 und 5.0 τ), ein verbreitertes Allyl-Quartett (7.5 τ) sowie ein scharfes Methyl-Triplett (8.9 τ) im Verhältnis 5:1:1:2:3.

Weitere Ansätze wurden in Methylal und Tetrahydrofuran als Lösungsmittel vorgenommen. Stets lag die Grignardverbindung 107 rein offenkettig vor - selbst nach Zugabe von HMPT.

B. α -deuteriert

In einem Mikroschlenkrohr mit Magnetrührer wurden unter Stickstoff bei Raumtemp. in eine Mischung von 0.12 g (5 mgAtom)

Magnesium in 2 ml absol. Diäthyläther - aktiviert mit einigen Tropfen Äthylenbromid - 0.5 ml (ca. 3 mMol) 4-Brom-2-phenyl-1-buten-4,4-d₂ (118) eingetragen und zwar mit Hilfe einer Gaschromatographie-Spritze in 20 Portionen à 25 μ l in Abständen von jeweils 3 Min. (insgesamt 1 Stde.). Man rührte noch 2 Stdn. bei Raumtemp. und ließ dann absitzen. Dann wurde die Grignard-Lösung mit etwas TMS versetzt und mit Hilfe einer gasdichten Spritze unter Stickstoff in zwei Kernresonanzröhrchen übergeführt, von denen eines unmittelbar danach abgeschmolzen wurde, das andere erst nachdem ca. 1 : 4 verdünnt worden war. Da bei Raumtemp. keinerlei Umlagerung festzustellen war, wurden die beiden Röhrchen gleichzeitig in einem Ölthermostaten auf 100° erhitzt und in regelmäßigen Abständen zur Aufnahme der Kernresonanzspektren herausgenommen. Als Maß für die Umlagerungsgeschwindigkeit wurde die Intensitätszunahme des α -Methylenpeaks (= 2 H) bezogen auf die Gesamt-Phenylkonzentration (= 5 H) gewählt. Die so ermittelte Konzentrationszunahme der umgelagerten Grignardverbindung 107b ist in Abb. 10 (vgl. Seite 68) aufgetragen. Erhitzte man die Lösungen mehrere Tage auf 120°, so nahm die Konzentration beider Grignardverbindungen 107a und 107b allmählich ab, während die Banden der Kohlenwasserstoffe 123a und 123b immer intensiver wurden und das zusätzliche Singulett des Äthylens auftrat. Merkwürdigerweise bildeten sich außerdem in den Grignard-Lösungen prächtig glänzende Metallflitter (Magnesium!), die jedoch die Kernresonanzmessungen nicht beeinträchtigten. Nach 35-tägigem Erhitzen auf 120° war nur noch 10 % der Grignardverbindung 107b nachweisbar.

Entsprechende Ansätze wurden in THF als Lösungsmittel durchgeführt. Hier war selbst nach 4 Monaten bei Raumtemp. keine Umlagerung festzustellen, und bei der Hydrolyse erhielt man reines 2-Phenyl-1-buten-4,4-d₂ (123a). Die Umlagerung wurde wiederum bei 100° verfolgt und verlief sehr viel langsamer als in Diäthyläther als Lösungsmittel (vgl. Abb. 10 unten, Seite 68). Selbst nach wochenlangem Erhitzen auf 120° war hier keinerlei Äthylen nachweisbar, auch unterblieb die Abscheidung von Metallflittern.

Die erhaltenen Meßwerte - auch die über den Zeitraum der Abb. 10 hinausgehenden - sind in den folgenden Tabellen noch einmal zusammengestellt:

In Diäthyläther:

nach Stdn. bei 100°	% 107b	
	konz.	verd.
2	26	10
8	39	18
24	39	29
96	33	31
264 (11 Tage)	33	24
480 (20 Tage)	34	23
+ 15 Tage 120°	24	15
+ 35 Tage 120°	10	-

In Tetrahydrofuran:

nach Stdn. bei 100°	% 107b	
	konz.	verd.
2	4	0
8	7	<1
56	28	4
266	41	21
480 (20 Tage)	40	31
30 Tage	39	36
47 Tage	37	33

Allyl-phenyl-äther (126)

Die Darstellung erfolgte durch 8-stdg. Kochen von Allyl-bromid mit Phenol und Kaliumcarbonat in Aceton¹⁰⁶⁾.

Allylmagnesiumphenolat (127)

In einem 50 ml-Zweihalskolben mit Magnetührer und Rückflußkühler wurde eine Lösung von 2.7 g (20 mMol) Allyl-phenyl-äther (126) in 20 ml THF mit 0.5 g (20.5 mgAtom) Magnesiumspänen unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Eintragen einiger Tropfen Äthylenbromid kochte man 8 Stdn. am Rückfluß. Schon nach kurzer Zeit war der Gilman-Test⁹⁵⁾ positiv. Man ließ noch über Nacht stehen und carboxylierte dann wie üblich mit Trockeneis. Nach dem Auftauen filtrierte man durch Glaswolle in einen Scheidetrichter mit Wasser, wusch mehrmals mit THF und Wasser nach, säuerte schließlich mit 2 N HCl an und ätherte mehrmals aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden je zweimal mit Soda-Lösung und 2 N NaOH ausgeschüttelt, mit Kochsalz-Lösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 0.287 g Ausgangsmaterial (126), das zwar noch etwas THF enthielt, aber kein Diallyl (129). Nach der Destillation i. Vak. erhielt man 0.11 g reinen Allyl-phenyl-äther (126) vom Sdp. 79°/14 Torr.

Aus der NaOH-Phase isolierte man 1.625 g (17.2 mMol = 86 % d.Th.) kristallisiertes Phenol, das durch die Umsetzung mit Benzylchlorid zum Benzyl-phenyl-äther charakterisiert wurde (Mischprobe mit authentischem Material!).

Die Soda-Phase lieferte nach dem Ansäuern 1.095 g (12.7 mMol = 63.5 % d.Th.) Vinylessigsäure (128), die nach dem Kernresonanzspektrum noch ca. 2.5 % Phenol enthielt.

In einem weiteren Ansatz wurden nur 3 Stdn. am Rückfluß erhitzt, allerdings unter Verwendung der doppelten Menge Magnesium. Man erhielt 1.350 g (14.3 mMol = 71.5 % d.Th.) Phenol und 1.148 g (13.3 mMol = 66.5 % d.Th.) Vinylessigsäure (128). Auch hier konnte in der Neutralphase (0.609 g) keine Spur von Diallyl (129) nachgewiesen werden.

Um die für die Aufnahme eines Kernresonanzspektrums optimale Konzentration an Allylmagnesiumphenolat (127) zu erhalten, wählte man in einem weiteren Ansatz nur 8 ml THF auf wiederum 20 mMol Ausgangsmaterial (126). Nach 2.5-stdg. Erhitzen am Rück-

fluß ließ man über Nacht absitzen und überführte dann einen Teil der klaren, farblosen Lösung mit Hilfe einer gasdichten Spritze unter Stickstoff in ein Kernresonanzröhrchen, das schließlich abgeschmolzen wurde. Der Rest der Lösung wurde wie üblich carbonyliert und lieferte 1.07 g Phenol und 0.79 g Vinyllessigsäure (128). Diesmal konnte in der Neutralphase (0.24 g) neben Allylphenyl-äther (126) kernresonanzspektroskopisch etwas Diallylmagnesiumphenolats (127) zeigte eine Phenyl-Bande (2.95 τ), sowie ein Quintett (3.5 τ ; J = 12 Hz) und ein Dublett (7.4 τ ; J = 12 Hz) im Verhältnis 5:1:4. Daneben war noch etwa 10 % Ausgangsmaterial (126) erkennbar.

Allyl-p-tolyl-äther (130)

Die Darstellung erfolgte wie die des Allylphenyl-äthers (126) und zwar erhielt man durch 8-stdg. Erhitzen von 24.2 g (0.2 Mol) Allylbromid mit 21.6 g (0.2 Mol) p-Kresol und 28.0 g (0.2 Mol) Kaliumcarbonat in 30 ml Aceton 24.68 g eines Rohproduktes, das nach der Destillation i. Vak. 23.24 g (0.157 Mol = 78.5 % d.Th.) reinen Allyl-p-tolyl-äther (130) lieferte; Sdp. 92-92.5°/14 Torr; n_D^{20} 1.5172.

Analyse

$C_{10}H_{12}O$	Ber.	C	81.04	H	8.16
(148.21)	Gef.	C	81.44	H	8.32

Allylmagnesium-p-kresolat (131)

2.96 g (20 mMol) Allyl-p-tolyl-äther (130) wurden nach Zugabe von etwas Äthylenbromid mit 0.5 g (20.5 mgAtom) Magnesium in 8 ml absol. THF 3 Stdn. am Rückfluß gekocht. Dann überführte man einen Teil der Lösung, die einen positiven Gilman-Test⁹⁵⁾ zeigte, unter Stickstoff in ein Kernresonanzröhrchen. Im Kernresonanzspektrum waren neben Allylmagnesium-p-kresolat (131) noch erhebliche Mengen Ausgangsmaterial 130 nachweisbar. Der Rest der Lösung wurde daher nach Zugabe von weiteren 0.5 g Magnesium noch einmal 3 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Danach war im

Kernresonanzspektrum praktisch keine Ausgangsverbindung (130) mehr nachweisbar. Es zeigte vielmehr lediglich eine Phenyl-Bande (3.05 τ), ein AX₄-Quintett (3.5 τ) nebst Dublett (7.45 τ ; J = 12 Hz) sowie ein Methyl-Singulett (7.8 τ) im Verhältnis 4:1:4:3. Interessanterweise war nicht nur die Phenyl-Bande sondern auch die Lage des Allyl-Dubletts im Vergleich zum Allylmagnesiumphenolat (127) nach höherem Feld verschoben, woraus man auf eine höhere Polarität der Magnesium-Kohlenstoff-Bindung schließen kann. Bei der Zersetzung des Allylmagnesium-p-kresolats (131) mit Wasser erhielt man reines p-Kresol, bei der Reaktion mit Benzophenon Allyl-diphenyl-carbinol in 67 % Ausbeute.

Crotyl-phenyl-äther (134 und 136)

Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von Crotylbromid mit Phenol und Kaliumcarbonat in Aceton¹⁰⁷). Nach der Destillation des Rohproduktes erhielt man zwei Fraktionen, von denen die erste; Sdp. 81-90°/14 Torr, nach dem Kernresonanzspektrum aus 57 % 136 und 43 % 134 bestand, während die Hauptfraktion; Sdp. 90-93.5°/14 Torr, 89 % 136 und 11 % 134 enthielt. Keine der beiden Fraktionen war - selbst nach mehrmaliger Zugabe von Äthylenbromid - mit Magnesium in siedendem THF zur Reaktion zu bringen.

B-Methylallyl-phenyl-äther (135)

Die Darstellung erfolgte durch 24-stdg. Erhitzen von Methylchlorid mit Phenol und Kaliumcarbonat in Aceton¹⁰⁸). Der Äther konnte mit Magnesium nicht zur Reaktion gebracht werden.

Auch 2,5-Dihydrofuran (137), Anisol und der schon früher dargestellte Cyclopropylmethyl-phenyl-äther (43) (vgl. S. 100) reagierten nicht mit Magnesium unter den üblichen Bedingungen.

Benzyl-phenyl-äther

Die Darstellung erfolgte aus Phenol und Benzylchlorid in Natronlauge¹⁰⁹). Mit Magnesium in THF war keine Reaktion festzustellen.

Trityl-phenyl-äther

Der Äther wurde aus Phenol und Tritylchlorid in Pyridin dargestellt¹¹⁰⁾. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol wurde in einem Falle Trityl-äthyl-äther vom Schmp. 82-84° erhalten. Beide Äther wurden in siedendem THF mit Magnesium behandelt, wobei mehrmals zur Aktivierung des Magnesiums Äthylenbromid zugesetzt wurde. Der Gilman-Test⁹⁵⁾ blieb jedoch in beiden Fällen stets negativ. Während aber der Äthyl-äther selbst nach 4 Tagen unverändert zurückgewonnen werden konnte, waren aus dem Trityl-phenyl-äther nach 40 Stdn. immerhin 50 % Phenol entstanden.

Allyl-methyl-äther (138)

Die Darstellung erfolgte aus Allylbromid und methanolischer Natronlauge¹¹¹⁾.

Allylmagnesiummethylat (139)

1.44 g (20 mMol) Allyl-methyl-äther (138) wurden mit 1.0 g (41 mgAtom) Magnesium in 8 ml THF 56 Stdn. unter Stickstoff am Rückfluß gekocht, wobei anfangs zur Aktivierung des Magnesiums einige Tropfen Äthylenbromid eingetragen wurden. Bereits nach 1.5 Stdn. war der Gilman-Test⁹⁵⁾ positiv. Das Fortschreiten der Reaktion konnte anhand des Temperaturanstiegs in der siedenden Mischung verfolgt werden: Die Temperatur stieg von anfangs 60° mit dem Verbrauch des tiefer siedenden Allyl-methyl-äthers (138) kontinuierlich auf 65° an, die Reaktionsmischung war dann fast erstarrt. Da die Aufnahme eines Kernresonanzspektrums daher ohnehin nicht möglich war, gab man nach dem Stehen über Nacht nochmals 10 ml THF zu und carboxylierte dann wie üblich. Dabei isolierte man 0.252 g (3 mMol = 15 % d.Th.) fast reine Vinyllessigsäure (128), die bei der Destillation 0.17 g reine Säure lieferte.

Cinnamyl-phenyl-äther (140)

Das aus Zimtalkohol und wäßriger Bromwasserstoffsäure leicht zugängliche Cinnamylbromid¹¹²⁾ wurde wie bei der Darstellung der

anderen Allyl-phenyl-äther mit Phenol und Kaliumcarbonat in Aceton umgesetzt. Der Cinnamyl-phenyl-äther (140) entsteht auch bei der Einwirkung von methylalkoholischem Natriumphenolat auf Cinnamylbromid¹¹²⁾.

Cinnamylmagnesiumphenolat (141)

A. Hydrolyse

In einem 50 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührer und Rückflußkühler trug man unter Stickstoff in die siedende Mischung aus 2.0 g (82 mgAtom) Magnesium und 4.2 g (20 mMol) Cinnamyl-phenyl-äther (140), Schmp. 67-68.5°, in 35 ml absol. THF einige Tropfen Äthylbromid ein. Bereits nach 10 Min. war der Gilman-Test⁹⁵⁾ positiv und die Lösung nahm eine intensiv grüne Farbe an. Nach insgesamt 4 Stdn. Rückfluß versetzte man mit 0.4 ml (22 mMol) Wasser, wobei Entfärbung eintrat, dekantierte vom überschüssigen Magnesium ab, wusch mit THF nach und säuerte mit 2 N HCl an. Die Mischung wurde mehrmals ausgeäthert, die vereinigten Ätherphasen wurden zweimal mit 2 N NaOH ausgeschüttelt, mit Kochsalz-Lösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 2.367 g (20 mMol = 100 % d.Th.) Rohprodukt, das nach dem Kernresonanzspektrum zu 80 % aus einem Gemisch aus Allyl- und Propenyl-benzol im Verhältnis 64 : 36 bestand. Bei der Destillation erhielt man drei Fraktionen:

- a) 0.374 g; Sdp. 70-80°
- b) 0.994 g; Sdp. 145-150°
- c) 0.633 g; Sdp. 160-170°/14 Torr

Fraktion a) bestand aus Allyl- und Propenyl-benzol im Verhältnis 76 : 24, enthielt daneben aber auch noch nahezu 20 % THF.

Fraktion b) bestand ausschließlich aus 66 % Allylbenzol und 34 % Propenylbenzol, während in Fraktion c) neben diesen beiden Komponenten auch noch 3-Phenyl-1-hepten-7-ol (147), 1,4-Diphenyl-1,5-hexadien (145) sowie etwas Dicinnamyl (146) nachgewiesen werden konnten.

Aus der wäßrig-alkalischen Phase isolierte man nach dem Ansäuern und Ausäthern 1.9 g (20 mMol = 100 % d.Th.) kristallisiertes Phenol.

B. Carboxylierung

Das Cinnamylmagnesiumphenolat (141) wurde wie oben bereitet und zwar aus 2.1 g (10 mMol) Cinnamyl-phenyl-äther (140) und 1.0 g (41 mgAtom) Magnesium in 20 ml THF. Die grüne Reaktionsmischung wurde nach 4 Std. Rückfluß wie üblich mit Trockeneis carboxyliert. Dabei stellte man fest, daß die Farbe der metallorganischen Lösung beim Abkühlen unterhalb -45° nach tiefrot umschlug und zwar reversibel d.h. beim Erwärmen ging die Farbe über schmutzig grau bei -35° in ein schmutziges Grün über, das oberhalb -20° die intensiv grüne Farbe zurücklieferte. Bei der Carboxylierung verschwand die Farbe.

Die Aufarbeitung erfolgte wie beim Allylmagnesiumphenolat (127) beschrieben (vgl. Seite 142) und lieferte 0.337 g Neutralsubstanzen - im wesentlichen 3-Phenyl-1-hepten-7-ol (147) - 0.778 g (8.3 mMol = 83 % d.Th.) kristallisiertes Phenol sowie 1.45 g (9 mMol = 90 % d.Th.) eines teilweise kristallisierenden Säuregemisches, nach dem Kernresonanzspektrum bestehend aus 60 % α -Phenyl-vinylelessigsäure (143) und 40 % γ -Phenyl-vinylelessigsäure (142). Ein Teil der kristallisierten Säure 142 konnte durch Zugabe von Pentan abgetrennt werden: 0.228 g weiße Kristalle vom Schmp. $77-85.5^{\circ}$, die nach zweimaligem Umkristallisieren - einmal aus CCl_4 und dann aus Wasser - bei $85.5-88^{\circ}$ schmolzen (Lit.¹¹³) Schmp. 86°). Der Rest wurde im Kragenkölbchen bei 0.01 Torr mikrodestilliert und bestand dann aus 83 % α - (143) und 17 % γ -Säure (142). Durch 0.5-stdg. Kochen in 2 N NaOH konnte die α -Phenyl-vinylelessigsäure (143) in diesem Gemisch quantitativ in die Methylatropasäure umgelagert werden, die mit einem aus Cinnamylmagnesiumchlorid bereiteten Vergleichspräparat⁷⁷⁾⁷⁸⁾ identisch war.

In zahlreichen weiteren Ansätzen wurden die Bedingungen - Reaktionszeit, Lösungsmittel, Art und Menge des Katalysators u.s.w. - in weiten Grenzen variiert. Die wichtigsten Ergebnisse sind in der Tabelle (Seite 148) zusammengefaßt.

Bedingungen ^{a)} LM ; Kat. ; RkZ.	Phenol	Gesamtsäure	Proz. Zusammensetzung	
	Ausb. %	Ausb. %	142 (γ)	143 (α)
THF; ÄBr; 4 Stdn.	83	90	40	60
(steigende Mengen ÄBr)	98	78	45	55
	79	67	48	52
THF; ÄBr; 2 Stdn. (Luft)	75	59	50	50
THF; ÄBr; 4 Stdn. kein Magnesium-Überschuß	63	45	50	50
THF; ÄBr; 46 Stdn.	85	31 ^{b)}	41	59
THF; ÄBr; 140 Stdn.	85	9 ^{b)}	29	71
THF; ohne Zusatz; 20 Stdn.	79	65	35	65
THF; MgBr ₂ ; 4 Stdn.	70	74	50	50
THF; AlCl ₃ ; 2 Stdn.	72	66	32	68
THF; ÄBr; 4 Stdn. dann Äther (1:1)	83	70	50	50
THF; ÄBr; 1 Stde. dann Äther (1:1)	77	64	44	56
THF/Äther (1:1); ÄBr; 3 Tg.	73	54	41	59
THF; ohne Zusatz; 6 Stdn. dann Äther (1:1)	82	78	22	78
THF; ÄBr; 4 Stdn. dann GDMA (1:1)	52	42.5	50	50
THF; ÄBr; 2 Stdn. dann GDMA (1:6)	59	42.5	48	52
THF; ÄBr; 2 Stdn. dann GDMA (3:2)	64	48	47	53
THF; ÄBr; 3 Stdn. dann HMPT (8:1)	78	48	50	50
Methylal; ÄBr; 2 Stdn.	80	74	5	95

a) LM = Lösungsmittel; THF = Tetrahydrofuran; Äther = Diäthyläther;
GDMA = Äthylenglycoldimethyläther; HMPT = Hexamethylphosphorsäure-
triamid.

Kat. = Katalysator; ÄBr = Äthylenbromid (1,2-Dibromäthan)

RkZ. = Reaktionszeit (Rückfluß)

b) Hauptprodukt: 3-Phenyl-1-hepten-7-ol (147)

C. Reaktion mit Tetrahydrofuran

Eine wie oben aus 10.5 g (50 mMol) Cinnamyl-phenyl-äther (140) und 10 g (410 mgAtom) Magnesium bereitete Lösung von Cinnamylmagnesiumphenolat (141) in 150 ml THF wurde 140 Stdn. am Rückfluß gekocht; danach war der Gilman-Test⁹⁵⁾ nur noch schwach positiv. Die Aufarbeitung erfolgte durch Carboxylierung wie üblich. Dabei erhielt man 0.730 (4.5 mMol = 9 % d.Th.) eines Säuregemisches bestehend aus 30 % γ -Phenyl-vinylelessigsäure (142) und 70 % α -Phenyl-vinylelessigsäure (143), sowie 3.978 (42 mMol = 84.5 % d.Th.) rohes, kristallisiertes Phenol vom Schmp. 33.5-39.5°. Die Neutralsubstanzen (7.399 g) bestanden nach dem Kernresonanzspektrum zu 85 % aus 3-Phenyl-1-hepten-7-ol (147), ausserdem konnten gaschromatographisch (2 m Silikonfett-Säule; 220°) 1,4-Diphenyl-1,5-hexadien (145) und relativ viel Dicinnamyl (146) nachgewiesen werden. Allyl- und Propenylbenzol waren nur in Spuren vorhanden. Die Destillation i. Vak. lieferte 2.87 g (15.1 mMol = 30 % d.Th.) reines Carbinol 147 vom Sdp. 154-154.5°/13 Torr, dessen Konstitution IR- und kernresonanzspektroskopisch sowie massenspektrometrisch gesichert wurde.

Analyse

$C_{13}H_{18}O$	Ber.	C	82.05	H	9.54
(190.29)	Gef.	C	82.04	H	9.65

Cinnamylchlorid (144)

Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von Zimtalkohol mit Thionylchlorid und Pyridin in Chloroform¹¹⁴⁾.

Cinnamylmagnesiumchlorid

A. In Diäthyläther⁷⁷⁾⁷⁸⁾¹¹⁴⁾

Die Grignardverbindung wurde wie üblich dargestellt und zwar durch langsames Zutropfen - innerhalb von 2.5 Stdn. - einer Lösung von 3.05 g (20 mMol) Cinnamylchlorid (144) in 25 ml Äther in eine turbinierte Mischung von 1.0 g (41 mgAtom) Mag-

nesium und 10 ml Äther. Die Carboxylierung lieferte 1.363 g Neutralsubstanzen, nach dem Kernresonanzspektrum bestehend aus 88 % 1,4-Diphenyl-1,5-hexadien (145), 5 % Dicinnamyl (146) und 7 % Propenylbenzol, sowie 0.991 g (6.1 mMol = 30.5 % d.Th.) reine, isomerenfreie α -Phenyl-vynlessigsäure (143), die durch 0.5-stdg. Kochen in 2 N NaOH quantitativ in Methylatropasäure umgelagert werden konnte. Letztere schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus CCl_4 oder Wasser bei 134-136.5° (Lit.⁷⁷⁾⁷⁸) Schmp. 135-136°).

B. Versuch in Tetrahydrofuran

Ein entsprechender Ansatz ausgehend von 3.05 g (20 mMol) Cinnamylchlorid (144) in 20 ml absol. THF und 2.0 g (82 mgAtom) Magnesium in 15 ml THF lieferte nach der Carboxylierung keine Carbonsäure. Man erhielt lediglich Neutralsubstanzen (2.287 g, teilweise kristallisiert), die nach dem Kernresonanzspektrum aus 80 % 1,4-Diphenyl-1,5-hexadien (145) und 20 % Dicinnamyl (146) bestanden. Das Rohprodukt wurde i.Vak. destilliert, wobei drei Fraktionen erhalten wurden:

- a) 0.729 g; Sdp. 113-120°/0.01 Torr
- b) 0.526 g; Sdp. 120-123°/0.01 Torr
- c) 0.341 g; Sdp. 123°/0.01 Torr

In Fraktion c) war das Dicinnamyl (146) auf nahezu 50 % angereichert und ließ sich nach Abpressen auf Ton durch Umkristallisieren aus Äthanol in reiner Form gewinnen.

C. In Diäthyläther-Tetrahydrofuran (1 : 1)

Die Grignardverbindung wurde wie oben bereitete und zwar aus 3.05 g (20 mMol) Cinnamylchlorid (144) und 2.0 g (82 mgAtom) Magnesium in insgesamt 35 ml Diäthyläther. Nun wurden 35 ml THF zugegeben, wobei unter Aufsieden eine intensiv grüne, homogene Lösung entstand. Die Carboxylierung lieferte 1.229 g Neutralsubstanzen bestehend aus 78 % 1,4-Diphenyl-1,5-hexadien (145), 13 % Dicinnamyl (146) und 9 % Propenylbenzol, sowie 1.314 g (8.1 mMol = 40.5 % d.Th.) eines teilweise kristallisierten Säuregemisches, das nach dem Kernresonanzspektrum aus 55 % γ -Phenyl-vynlessigsäure (142) und 45 % α -Phenyl-vynlessigsäure (143) bestand.

Ein weiterer Ansatz wurde nach Zugabe des THF 38 Stdn. am Rückfluß erhitzt. 3-Phenyl-1-hepten-7-ol (147) trat dabei nur in Spuren - wenn überhaupt - unter den Reaktionsprodukten auf.

D. In Diäthyläther-Hexamethylphosphorsäuretriamid (3 : 1)

Die Grignardverbindung wurde aus 0.85 g (5.5 mMol) Cinnamylchlorid (144) und 1.0 g (41 mgAtom) Magnesium in insgesamt 15 ml Diäthyläther wie oben bereitet. Bei Zugabe von 5 ml HMPT nahm die Reaktionsmischung eine tiefrote Farbe an. Die Carboxylierung lieferte 0.243 g (1.5 mMol = 27 % d.Th.) eines Säuregemisches bestehend aus ca. 55 % γ -Phenyl-vinylelessigsäure (142) und ca. 45 % α -Phenyl-vinylelessigsäure (143).

3,4-Chromen (148)¹¹⁵⁾

Die Darstellung erfolgte ausgehend von der β -Phenoxypropionsäure, die zunächst mit Polyphosphorsäure zum 4-chromanon cyclisiert wurde. Nach der Reduktion mit Lithiumalanat zum 4-Chromanol folgte noch einmal intramolekulare Wasserabspaltung - diesmal mit Dimethylsulfoxid - zum 3,4-Chromen (148).

Spaltung von 3,4-Chromen (148) mit Magnesium

A. Hydrolyse des Reaktionsproduktes 149

In einem 50 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührer und Rückflußkühler wurden unter Stickstoff 2.64 g (20 mMol) 3,4-Chromen (148) in 30 ml absol. THF mit 4.0 g (164 mgAtom) Magnesium zum Sieden erhitzt. Nach dem Eintragen von 200 μ l Äthylenbromid mit Hilfe einer Gaschromatographiespritze erhitzte man 1 Stde. am Rückfluß; danach war der Gilman-Test⁹⁵⁾ jedoch negativ. Man versetzte noch einmal mit 200 μ l Äthylenbromid und erhitzte eine weitere Stde. am Rückfluß; der Gilman-Test⁹⁵⁾ war dann positiv. Nach weiteren 15 Stdn. Rückfluß wurde die ockergelbe Reaktionsmischung durch Glaswolle vom überschüssigen Magnesium in einen Scheidetrichter mit Wasser abfiltriert, mehrmals mit THF und Äther nachgewaschen, mit 2 N HCl angesäuert und einige Male

ausgeäthert. Die vereinigten organischen Phasen wurden von einem weißen, unlöslichen Niederschlag, bei dem es sich nach dem IR-Spektrum vermutlich um eine kleine Menge polymerisiertes Chromen handelte (Schmp. $> 300^{\circ}$), abfiltriert, mit Kochsalz-Lösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Lösungsmittels hinterblieben 2.144 g ($15.6 \text{ mMol} = 78 \% \text{ d.Th.}$) eines hellbraunen Rohproduktes, das im Kragenkölbchen unter Wasserstrahlvakuum mikrodestilliert wurde (Badtemp. maximal 130°). Man erhielt 0.90 g ($6.6 \text{ mMol} = 33 \% \text{ d.Th.}$) einer farblosen Flüssigkeit, die nach dem Kernresonanzspektrum aus 61 % cis-o-Propenyl-phenol (150), 18 % trans-o-Propenyl-phenol (151) und 12 % o-Allyl-phenol (152) bestand. Andere Produkte konnten - auch gaschromatographisch (2 m Silikonfett-Säule; $100-200^{\circ}$ programm. $5^{\circ}/\text{Min.}$) - nicht nachgewiesen werden.

Analyse

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$	Ber.	C	80.56	H	7.52
(134.18)	Gef.	C	80.68	H	7.51

Durch Kochen in methanolischer Kalilauge konnte das o-Allyl-phenol (152) quantitativ, das cis-o-Propenyl-phenol (150) weitestgehend in das trans-o-Propenyl-phenol (151) umgelagert werden. Man erhielt ein Gemisch bestehend aus 20 % cis- (150) und 80 % trans-o-Propenyl-phenol (151).

Die als Vergleichssubstanzen benötigten Verbindungen 150, 151 und 152 wurden aus Allyl-phenyl-äther (126) bereitet¹¹⁶⁾, der zunächst durch eine Claisen-Umlagerung in o-Allyl-phenol (152) übergeführt wurde. Daraus entstand beim Kochen in methanolischer Kalilauge das gleiche Gemisch wie oben, nämlich 20 % cis-o-Propenyl-phenol (150) und 80 % trans-o-Propenyl-phenol (151).

B. Carboxylierung des Reaktionsproduktes 149

Die magnesiumorganische Verbindung 149 wurde unter Stickstoff wie oben bereitete und zwar aus 6.6 g (50 mMol) 3,4-Chromen (148) und 10.0 g (410 mgAtom) Magnesium in 75 ml absol. THF. Erst nach dreimaliger Zugabe von je $200 \mu\text{l}$ Äthylenbromid in die siedende

Mischung - in Abständen von 0.5 Stdn. - war der Gilman-Test⁹⁵⁾ positiv. Man kochte noch 16 Stdn. am Rückfluß; dann wurde die tiefgrüne Lösung wie üblich durch Eintragen von festem Kohlendioxid bei Aceton-Trockeneis-Kühlung carboxyliert. Nach dem Auftauen gab man noch etwas THF zu und gerade so viel Wasser (wenige ml), daß eine völlig klare, grüne Lösung entstand, die durch Glaswolle vom überschüssigen Magnesium abfiltriert wurde. Man wusch nochmals mit THF nach, versetzte mit Äther und Wasser, säuerte mit 2 N HCl an und ätherte mehrmals aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden von wenig weißem Polymerisat abfiltriert, mehrmals mit Natriumbicarbonat-Lösung ausgeschüttelt, mit Kochsalz-Lösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 1.733 g Neutralsubstanzen als braunes Öl, in dem sich gaschromatographisch die im letzten Ansatz beschriebenen Hydrolyseprodukte 150, 151 und 152 nachweisen ließen, daneben aber auch noch etwas Ausgangsmaterial (148).

Aus der Bicarbonat-Phase isolierte man 5.771 g (36 mMol = 72 % d.Th.) eines rohen Säuregemisches, das nach dem Kernresonanzspektrum aus 64 % γ -(o-Hydroxyphenyl)-vinylelessigsäure (153) und 10 % α -(o-Hydroxyphenyl)-vinylelessigsäure (154) bestand, außerdem aber die Lactone 155 (10 %), 156 und 157 (zusammen 16 %) enthielt. Eine kleine Probe wurde im Kragenkölbchen unter Ölvak. mikrodestilliert. Man erhielt ein Gemisch bestehend aus 57 % 153, 0 % 154, 22 % 155, 16 % 156 und 5 % 157. Die Hauptmenge wurde in einer Destillationsapparatur i.Vak. destilliert, wobei drei Fraktionen erhalten wurden:

- a) 0.08 g; Sdp. 93-95°/0.2 Torr
- b) 2.68 g; Sdp. 95-101°/0.2 Torr
- c) 0.18 g; Sdp. 101°/0.2 Torr

zus. 2.94 g

Fraktion a) bestand nach dem Kernresonanzspektrum und dem Gaschromatogramm (2 m Silikonfett-Säule; 175°) aus 19 % γ -(o-Hydroxyphenyl)-vinylelessigsäurelacton (155), 56 % cis- α -(o-Hydroxyphenyl)-crotonsäurelacton (156) und 25 % trans- α -(o-Hydroxyphenyl)-crotonsäurelacton (157). Fraktion b) enthielt 65 % 155, 26 % 156

und 9 % 157, während Fraktion c) reines γ -(o-Hydroxyphenyl)-vinylelessigsäurelacton (155) darstellte.

Analyse (Fraktion b)

$C_{10}H_8O_2$	Ber.	C	74.98	H	5.03
(160.17)	Gef.	C	74.87	H	5.16

Umgerechnet auf die Gesamtmenge des Destillates, 2.94 g (18.3 mMol = 37 % d.Th.) ergibt sich folgende Zusammensetzung: 66 % 155, 25 % 156 und 9 % 157.

Das Kernresonanzspektrum (60 MHz, in $CDCl_3$) des γ -(o-Hydroxyphenyl)-vinylelessigsäurelactons (155) zeigte eine Phenyl-Bande (2.75 τ), ein γ -Vinyl-Dublett (3.2 τ ; $J = 10$ Hz), ein β -Vinyl-Dublett von Triplets (4.0 τ ; $J_{\beta\gamma} = 10$ Hz; $J_{\alpha\beta} = 7$ Hz) sowie ein α -Methylen- (Allyl-) Dublett (7.0 τ ; $J = 7$ Hz) im Verhältnis 4:1:1:2.

Das cis- α -(o-Hydroxyphenyl)-crotonsäurelacton (156) zeigte im Kernresonanzspektrum (60 MHz, in $CDCl_3$) stark aufgespaltene Phenyl-Banden, die das Vinyl-Proton überlagerten (2.5-3.1 τ), sowie ein Methyl-Dublett (7.85 τ ; $J = 7.5$ Hz) im Verhältnis 5:3. Die entsprechende trans-Verbindung (157), deren Methylgruppe zur Phenylgruppe cis-ständig ist, zeigte das Methyl-Dublett bei 7.70 τ .

2,2-Dimethyl-3,4-chromen

Die Darstellung erfolgte durch die Umsetzung von Cumarin mit Methylmagnesiumjodid in Diäthyläther¹¹⁷). Das Reaktionsprodukt konnte mit Magnesium nicht zur Reaktion gebracht werden.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) M.S.Silver, P.A.Shafer, J.E.Nordlander, C.Rüchardt u. J.D.Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 82, 2646 (1960).
- 2) J.D.Roberts u. R.H.Mazur, J.Amer.Chem.Soc. 73, 2509 (1951).
- 3) D.J.Patel, C.L.Hamilton u. J.D.Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 87, 5144 (1965).
- 4) P.T.Lansbury, V.A.Pattison, W.A.Clement u. J.D.Sidler, J.Amer.Chem.Soc. 86, 2247 (1964).
- 5) M.E.H.Howden, A.Maercker, J.Burdon u. J.D.Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 88, 1732 (1966).
- 6) Übersicht: M.Hanack u. H.-J.Schneider, Angew.Chem. 79, 709 (1967).
- 7) Die wichtigsten Ergebnisse der Kapitel II und IV sowie ein Teil von Kapitel III sind bereits publiziert: vgl. A.Maercker u. J.D.Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 88, 1742 (1966). Kapitel V ist in einer Kurzmitteilung veröffentlicht: vgl. A.Maercker, Angew.Chem. 79, 576 (1967).
- 8) E.A.Hill u. J.A.Davidson, J.Amer.Chem.Soc. 86, 4663 (1964).
- 9) R.C.Lamb, P.W.Ayers, M.K.Toney u. J.F.Garst, J.Amer.Chem.Soc. 88, 4261 (1966).
- 10) C.Rüchardt u. H.Trautwein, Chem.Ber. 95, 1197 (1962).
- 11) H.M.Walborsky u. A.E.Young, J.Amer.Chem.Soc. 86, 3288 (1964).
- 12) H.Normant, Angew.Chem. 79, 1029 (1967).
- 13) C.E.Claff u. A.A.Morton, J.Org.Chem. 20, 440, 981 (1955).
- 14) J.G.Bennett u. S.C.Bunce, J.Org.Chem. 25, 73 (1960).
- 15) E.C.Steiner u. J.M.Gilbert, J.Amer.Chem.Soc. 85, 3054 (1963).
- 16) E.J.Corey u. M.Chaykovsky, J.Amer.Chem.Soc. 84, 866 (1962).
- 17) G.Price u. M.C.Whiting, Chem. & Ind. (London) 1963, 775.
- 18) D.J.Cram, C.A.Kingsbury u. B.Rickborn, J.Amer.Chem.Soc. 83, 3688 (1961).
- 19) H.S.Gutowsky, M.Karplus u. D.M.Grant, J.Chem.Phys. 31, 1278 (1959).
- 20) G.V.D.Tiers, J.Chem.Phys. 29, 963 (1958).
- 21) K.Ziegler u. F.Thielmann, Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 1740 (1923).
- 22) K.Ziegler u. B.Schnell, Liebigs Ann.Chem. 437, 227 (1924).

- 23) P.Lipp, J.Buchkremer u. H.Seeles, Liebigs Ann.Chem. 499, 16 (1932).
- 24) K.B.Wiberg u. B.J.Nist, The Interpretation of NMR-Spectra, W.A.Benjamin, Inc., New York, N.Y., 1962.
- 25) V.R.Sandel u. H.H.Freedman, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2328 (1963).
- 26) G.Wittig u. L.Löhmman, Liebigs Ann.Chem. 550, 260 (1942).
- 27) J.v.Braun, R.Fußgänger u. M.Kühn, Liebigs Ann.Chem. 445, 214 (1925).
- 28) A.A.Morton u. E.J.Lanpher, J.Org.Chem. 23, 1638 (1958).
- 29) K.Freudenberg, W.Lautsch u. G.Piazolo, Ber.dtsch.chem.Ges. 74, 1886 (1941).
- 30) C.D.Hurd u. G.L.Oliver, J.Amer.Chem.Soc. 81, 2795 (1959).
- 31) H.Normant u. Th.Cuvigny, Bull.Soc.Chim.France 1966, 3344.
- 32) J.J.Eisch, J.Org.Chem. 28, 707 (1963).
- 33) S.J.Cristol u. R.V.Barbour, J.Amer.Chem.Soc. 88, 4262 (1966).
- 34) H.Gilman u. R.L.Bebb, J.Amer.Chem.Soc. 61, 109 (1939).
- 35) R.W.Hoffmann u. K.R.Eicken, Chem.Ber. 100, 1465 (1967).
- 36) vgl. K.B.Wiberg u. B.J.Nist, J.Amer.Chem.Soc. 83, 1226 (1961).
- 37) Berechnung nach: D.J.Patel, M.E.H.Howden u. J.D.Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 85, 3218 (1963).
- 38) G.Wittig u. P.Raff, Liebigs Ann.Chem. 573, 195 (1950).
- 39) vgl. K.Ziegler u. M.Colonius, Liebigs Ann.Chem. 479, 135 (1930), die diese Reaktion durch zweitägiges Schütteln in Cyclohexan durchgeführt haben.
- 40) Die Existenz des Gleichgewichtes 76 $\rightleftharpoons$ 71 wurde inzwischen durch unabhängige Synthese der beiden Radikale bestätigt: vgl. T.A.Halgren, M.E.H.Howden, M.E.Medof u. J.D.Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 89, 3051 (1967).
- 41) M.M.Koton, Dokl.Akad.Nauk SSSR, 88, 991 (1953).
- 42) Auf diese Tatsache wies H.J.Bestmann in verschiedenen Diskussionen beim IUPAC-Symposium über phosphororganische Verbindungen, Heidelberg, Mai 1964, hin. Vgl. auch H.J.Bestmann u. B.Arnason, Chem.Ber. 95, 1513 (1962).
- 43) M.Schlosser u. K.F.Christmann, Angew.Chem. 78, 115 (1966).
- 44) Übersicht: A.Maercker, Org.Reactions 14, 270, John Wiley & Sons, New York (1965).
- 45) H.J.Bestmann u. O.Kratzer, Chem.Ber. 96, 1899 (1963).

- 46) H.E.Simmons u. R.D.Smith, J.Amer.Chem. Soc. 81, 4256 (1959).
- 47) H.J.Bestmann u. H.Schulz, Liebigs Ann.Chem. 674, 11 (1964).
- 48) L.Horner, H.Hoffmann, H.G.Wippel u. G.Klahre, Chem.Ber. 92, 2499 (1959).
- 49) W.Schlenk u. E.Bergmann, Liebigs Ann.Chem. 463, 1 (1928).
- 50) K.Ziegler u. O.Schäfer, Liebigs Ann. 479, 150 (1930).
- 51) vgl. M.Schlosser in "Neuere Methoden der präparativen Organischen Chemie" Bd. V, Seite 263 (1967).
- 52) A.G.Evans u. J.C.Evans, Trans.Faraday Soc. 61, 1202 (1965).
- 53) P.D.Bartlett, S.Friedman u. S.Stiles, J.Amer.Chem.Soc. 75, 1771 (1953).
- 54) H.Pines, H.Alul u. M.Kolobielski, J.Org.Chem. 22, 1113 (1957).
- 55) E.G.H.Hawkins u. R.D.Thompson, J.Chem.Soc.(London) 1961, 370.
- 56) A.Streitwieser u. H.S.Klein, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2759 (1963).
- 57) R.L.Burwell, Jr., Chem.Rev. 54, 615 (1954).
- 58) H.Gilman u. B.J.Gaj, J.Org.Chem. 22, 1165 (1957).
- 59) R.E.Dessy u. R.M.Jones, J.Org.Chem. 24, 1685 (1959).
- 60) Die Dielektrizitätskonstante von Diäthyläther beträgt ca. 4.3, die von Tetrahydrofuran dagegen 7.76; vgl. H.Edelstein und E.I.Becker, J.Org.Chem. 31, 3375 (1966).
- 61) E.C.Ashby u. W.E.Becker, J.Amer.Chem.Soc. 85, 118 (1963).
- 62) vgl. B.J.Wakefield, Organometal.Chem.Rev. 1, 131 (1966).
- 63) E.C.Ashby u. M.B.Smith, J.Amer.Chem.Soc. 86, 4363 (1964).
- 64) vgl. W.V.Evans u. R.Pearson, J.Amer.Chem.Soc. 64, 2865 (1942).
- 65) A.D.Vreugdenhil u. C.Blomberg, Rec.Trav.Chim. 83, 1096 (1964).
- 66) G.Wittig, Quart.Rev. XX, 191 (1966).
- 67) W.Tochtermann, Angew.Chem. 78, 355 (1966).
- 68) R.M.Fuoss u. C.A.Kraus, J.Amer.Chem.Soc. 55, 2387 (1933).
- 69) G.M.Whitesides u. J.D.Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 87, 4878 (1965).
- 70) G.Fraenkel u. D.T.Dix, J.Amer.Chem.Soc. 88, 979 (1966).
- 71) G.M.Whitesides, M.Witanowski u. J.D.Roberts, J.Amer.Chem. Soc. 87, 2854 (1965).
- 72) M.Witanowski u. J.D.Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 88, 737 (1966).
- 73) J.E.Nordlander u. J.D.Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 81, 1769 (1959).
- 74) M.S.Kharasch u. O.Reinmuth, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, S. 27, Prentice Hall, Inc. N.Y. (1954).

- 75) A.Lüttringhaus, G.v.Sääf u. K.Hauschild, Ber.dtsch.Chem. Ges. 71, 1673 (1938).
- 76) D.Bryce-Smith u. B.J.Wakefield, Proc.Chem.Soc.(London) 1963, 376.
- 77) H.Gilman u. S.A.Harris, J.Amer.Chem.Soc. 49, 1825 (1927).
- 78) H.Gilman u. S.A.Harris, J.Amer.Chem.Soc. 53, 3541 (1931).
- 79) C.R.Kinney u. M.L.Mayhue, J.Amer.Chem.Soc. 53, 190 (1931).
- 80) H.Gilman u. S.A.Harris, J.Amer.Chem.Soc. 54, 2072 (1932).
- 81) T.W.Campbell u. W.G.Young, J.Amer.Chem.Soc. 69, 3066 (1947).
- 82) A.Rembaum, S.-P.Siao u. N.Indictor, J.Polymer Science 56, S 17 (1962).
- 83) F.R.Jensen u. R.L.Bedard, J.Org.Chem. 24, 874 (1959).
- 84) G.Wittig u. G.Kolb, Chem.Ber. 93, 1469 (1960).
- 85) G.Wittig u. O.Bub, Liebigs Ann.Chem. 566, 113 (1950).
- 86) G.Hesse, Chromatographisches Praktikum, S. 55, Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt, 1968.
- 87) 1,2,3-Tris-(β -cyanoäthoxy)-propan auf Chromosorb P.
- 88) C.G.Overberger u. D.Tanner, J.Amer.Chem.Soc. 77, 371 (1955).
- 89) R.R.Read u. L.S.Foster, J.Amer.Chem.Soc. 48, 1606 (1926).
- 90) K.Ziegler, F.Grössmann, H.Kleiner u. O.Schäfer, Liebigs Ann.Chem. 473, 19 (1929).
- 91) T.A.Favorskaya u. O.V.Sergievskaya, J.Gen.Chem.USSR, 25, 1509 (1955).
- 92) L.E.Smith u. S.McKenzie, Jr., J.Org.Chem. 15, 79 (1950).
- 93) J.S.Meek u. J.W.Rowe, J.Amer.Chem.Soc. 77, 6676 (1955).
- 94) J.v.Braun, R.Fußgänger u. M.Kühn, Liebigs Ann.Chem. 445, 214 (1925).
- 95) H.Gilman u. F.Schulze, J.Amer.Chem.Soc. 47, 2002 (1925).
- 96) Das authentische 1,2-Dibrombutan wurde mir freundlicherweise von Herrn Dr. A. Haag aus unserem Institut zur Verfügung gestellt.
- 97) Varian Spektren-Katalog Nr. 195
- 98) A.Baeyer u. V.Villiger, Ber.dtsch.Chem.Ges. 35, 3025 (1902).
- 99) R.Richter, J.prakt.Chem. 28, 287 (1883).
- 100) C.Graebe, Liebigs Ann.Chem. 139, 139 (1866).
- 101) R.Weiss u. K.Woidich, Monatsh.Chem. 46, 453 (1925).

- 102) R.G.Jones u. H.Gilman, Org.Reactions 6, 353, John Wiley & Sons, New York (1951).
- 103) W.von E.Doering u. W.R.Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).
- 104) L.E.Smith u. S.McKenzie, Jr., J.Org.Chem. 15, 74 (1950).
- 105) O.Achmatowicz, M.Leplawy u. A.Zamojski, Roczniki Chem. 30, 215 (1956); Chem.Abstr. 51, 1087c (1957).
- 106) L.Claissen, Liebigs Ann.Chem. 418, 78 (1919).
- 107) L.Claissen u. E.Tietze, Ber.dtsch.Chem.Ges. 59, 2349 (1926).
- 108) O.Schales, Ber.dtsch.Chem.Ges. 70, 119 (1937).
- 109) F.Bryans u. F.L.Pyman, J.Chem.Soc.(London) 1929, 554.
- 110) B.Helferich, L.Moog u. A.Jünger, Ber.dtsch.Chem.Ges. 58, 882 (1925).
- 111) R.Skrabal, Z.physik.Chem. [A] 185, 92 (1940).
- 112) L.Claissen u. E.Tietze, Ber.dtsch.Chem.Ges. 58, 279 (1925).
- 113) R.Fittig u. H.W.Jayne, Liebigs Ann.Chem. 216, 98 (1883).
- 114) H.Gilman u. S.A.Harris, Rec.trav.Chim. 50, 1053 (1931).
- 115) W.E.Parham u. L.D.Huestis, J.Amer.Chem.Soc. 84, 815 (1962).
- 116) D.S.Tarbell, Org.Reactions II, 27, John Wiley & Sons, New York (1944).
- 117) R.L.Shriner u. A.G.Sharp, J.Org.Chem. 4, 579 (1939).

Lebenslauf

Dr. Adalbert Maercker

geboren am 6.1.1932 in Heidelberg; verheiratet seit
14.6.1963.

1938 - 1942 Volksschule in Heidelberg

1942 - 1952 Gymnasium in Heidelberg

23.4.1952 : Abiturzeugnis

Ab Sommer-Semester 1952 Studium der Chemie in Heidelberg.

1.7.1955 : Diplom-Chemiker-Vorprüfung.

Im Febr. 1959 : Mündlicher Teil der Diplom-Chemiker-
Hauptprüfung.

Anschließend Diplomarbeit bei Prof. Wittig über:

"Die Austauschbarkeit der Elemente der 5. Hauptgruppe
gegen Lithium"

1.12.1959: Diplom für Chemie.

Ab Dezember 1959 Doktorand bei Prof. Wittig.

28.2.1962: Promotion zum Dr. rer. nat.

Dissertation:

"Zur Stereochemie und Reaktionsweise aromatischer
Spiro-Phosphorane"

Ab 1.4.1962 Privatassistent bei Prof. Wittig am Organisch-
Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Vom 1.10.1963 bis 30.3.1965 postdoctoral fellow am
California Institute of Technology in Pasadena/USA
im Laboratorium von Prof. J.D.Roberts.

Ab 16.4.1965 wieder in Heidelberg als wissenschaftlicher
Assistent bei Prof. Wittig.

Ab. 1.5.1966 wissenschaftlicher Assistent am Institut
für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
bei Prof. Hesse.

Seit 1.3.1968 Oberassistent.

Adalbert Maercker

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
